

Mössbauerspektroskopie
am Eisen(II)fluosilikathexahydrat
(Temperatur- und Druckverhalten)

von
Udo Volland
aus
Nürnberg

1979

1980 № 35



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Mössbauerspektroskopie
am Eisen(II)fluosilikathexahydrat
(Temperatur- und Druckverhalten)

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von

Udo Volland

aus
Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1979

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Erstberichterstatter:

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. H. Wegener

Professor Dr. H. Wegener

Professor Dr. G. Ritter

Inhalt

Zusammenfassung

I.	Einleitung	1
II.	Grundlagen	
	1. Die Kristallstruktur des Eisenfluosilikats	3
	2. Ergebnisse aus NMR-Messungen	5
	3. Ligandenfeld des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplexes im FFS und der Spinhamiltonian	8
	4. Magnetische und elektrische Hyperfein- wechselwirkung	13
III.	Erklärung der Linienbreitenasymmetrie in den Mößbauerspektren des FFS durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung	15
IV.	Mößbaueruntersuchungen und Röntgenbeugungs- messungen	
	1. Darstellung von $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23
	2. Mößbauermessungen	23
	3. Röntgenbeugungsmessungen	29
V.	Überprüfung der Erklärung der Linienbreiten- asymmetrie durch die Mößbauermessungen in kleinen äußeren Magnetfeldern	33

VI.	Statische Effekte als Ursache für Linienverbreiterungen	39
	1. Anisotroper Debye-Waller-Faktor	39
	2. Textur	43
	3. Verteilung von Hyperfeinverhältnissen	46
VII.	Einschub: Der Debye-Waller-Faktor von FFS	48
VIII.	Relaxation zwischen Zuständen mit unterschied- lichen Feldgradienten und Isomerieverschiebungen	52
	1. Modellrechnung	52
	2. Relaxation im Spinquintett	57
	3. Die Bewegungen der Komplexionen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ im Gitter als mögliche Ursache der Breitenasymmetrie	60
IX.	Mößbaueruntersuchungen am FFS bei Anwendung von äußerem Druck	63
	1. Die Druckexperimente und ihre Ergebnisse	63
	2. Der EFG der Druckphase	69
	3. Die irreversible Intensitätsänderung nach Druckanwendung	70
	Schlußbemerkung	74
	Anhang A	76
	Anhang B	82
	Literatur	85

Zusammenfassung

Eisenfluosilikathexahydrat zeigt in den Mößbauerspektren eine ausgeprägte, temperaturabhängige Asymmetrie in den Breiten der quadrupolaufgespaltenen Mößbauerlinien. Der bei $T = 225$ K gefundene Anstieg im Linienbreitenunterschied zeigt zusätzlich eine thermische Hysterese mit der Breite $\Delta T = 2.5$ K. Röntgenbeugungsmessungen bestätigten das Zusammenfallen von kristallographischem Phasenübergang und der starken Zunahme der Breitenasymmetrie bei dieser Temperatur. Zusätzlich wird im Einklang mit den Mößbauermessungen ein Hystereseverlauf in der Aufspaltung eines Röntgenreflexes beobachtet, der den Phasenübergang als Typ erster Ordnung klassifiziert.

In der Literatur wird als Ursache der unterschiedlichen Linienverbreiterung langsame elektronische Spinrelaxation vorgeschlagen. Zur Überprüfung dieser These werden Mößbauermessungen in kleinen äußeren Feldern durchgeführt und mit theoretischen Vorhersagen verglichen. Dadurch konnte dieser Mechanismus als Ursache der Breitenasymmetrie ausgeschlossen werden. Weiterhin wird gezeigt, daß statische Effekte, wie z.B. anisotroper Debye-Waller-Faktor und Textur, nicht zu einer widerspruchsfreien Erklärung führen. Als einzige mögliche Ursache der unterschiedlichen Linienverbreiterung bleibt eine Relaxation zwischen Zuständen mit verschiedener Isomerieverschiebung und EFG-Verhältnissen übrig. Die Schwierigkeiten einer physikalischen Interpretation dieser Modellvorstellung werden diskutiert.

In Druckexperimenten am Eisenfluosilikathexahydrat wird in den Mößbauerspektren eine bisher unbekannte, neue Phase beobachtet, die eine um den Faktor zwei kleinere Quadrupolaufspaltung besitzt. Dieser erstmals an ionischen Fe(II) -Verbindungen unter Druckanwendung gesehene Effekt, findet eine Erklärung in einer Änderung des Kristallfelds, die mit einem Wechsel der Bahnmultiplizität des Fe(II) -Grundzustands von einem Singulett- zu einem Dublettzustand verbunden ist.

I. Einleitung

Üblicherweise werden aus Mößbauerspektren Informationen über den Festkörper aus den Lagen und Intensitäten der Absorptionslinien gewonnen. Zum Beispiel kann aus magnetisch aufgespaltenen Spektren die Größe des effektiven inneren Magnetfeldes am Kernort direkt aus den Linienabständen entnommen werden. Die Isomerieverschiebung gibt Aufschluß über die Wertigkeit des Mößbaueratoms in der zu untersuchenden Verbindung. Die totale Fläche unter den Absorptionslinien ist ein Maß für den Anteil der rückstoßfrei emittierten bzw. absorbierten γ -Quanten und beinhaltet Information über das Phononenspektrum. Bei Einkristallmessungen ergeben die Intensitätsverhältnisse zusätzliche Aussagen über die relativen Orientierungen des Kristallachsensystems zu den Hauptachsensystemen der Hyperfeinfeldtensoren.

Weit weniger Information enthalten oft die Linienbreiten. Bei einheitlichen Hyperfeinverhältnissen nehmen die gemessenen Breiten Werte an, die nach Schichtdickenkorrektur und Abzug apparativer Verbreiterungen allein durch die Lebensdauer des angeregten Mößbauerzustands gegeben sind und somit keine Information über Eigenschaften des Festkörpers tragen. Es gibt jedoch Prozesse im Festkörper, die zu anormalen Linienverbreiterungen im Mößbauerspektrum führen können.

In /1/ wurde die Temperaturabhängigkeit der ^{57}Fe - Mößbauerparameter einiger Metallfluosilikate an polykristallinen Proben untersucht. In den Verbindungen Fe-, Mg-, Mn- fluosilikathexahydrat wurde beobachtet, daß die beiden Absorptionslinien der quadrupolaufgespaltenen Mößbauerspektren unterschiedliche, temperaturabhängige Linienverbreiterungen besitzen. Abbildung 1 zeigt den aus /1/ entnommenen Temperaturverlauf der Linienbreitendifferenz $\Delta\Gamma := \Gamma_{v < 0} - \Gamma_{v > 0}$ für polykristallines Eisenfluosilikathexahydrat.

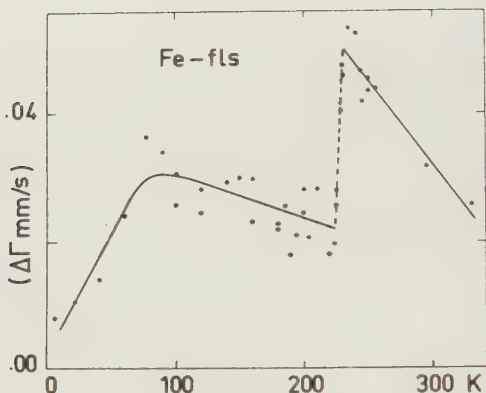


Abb.1: Linienbreitendifferenz $\Delta\Gamma := \Gamma_{v < 0} - \Gamma_{v > 0}$ in Abhängigkeit der Temperatur (aus /1/). $\Gamma_{v < 0}$ bzw. $\Gamma_{v > 0}$ bezeichnen die gemessenen Halbwertsbreiten der Mößbauerlinien bei den Dopplergeschwindigkeiten $v < 0$ bzw. $v > 0$.

In /1/ wurde vermutet, daß die Breitenasymmetrie auf dem Einfluß der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung bei langsamer Relaxation beruht und dem 'Blume Effekt' ähnlich ist, wie er an isolierten Fe^{3+} - Ionen häufig beobachtet wird.

Es erscheint besonders vielversprechend diesem ungeklärten Effekt am Beispiel des Eisenfluosilikats nachzugehen, da über diese Verbindung zahlreiche Ergebnisse aus unterschiedlichen Meßmethoden vorliegen, und diese Verbindung als kristallfeldtheoretisch wohlverstanden gilt. Bevor die oben zitierte These aufgegriffen und ausführlich diskutiert wird, werden in einem ersten Teil der Arbeit bekannte Ergebnisse aus Untersuchungen am Eisenfluosilikat zusammengestellt.

II. Grundlagen

II.1. Die Kristallstruktur des Eisenfluosilikats

Eisenfluosilikathexahydrat (FFS) gehört zu der Verbindungsreihe der Übergangsmetallfluosilikate mit der chemischen Summenformel $A^{2+}SiF_6 \cdot 6H_2O$. Typische Vertreter sind $A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$. Die Übergangsmetallfluosilikate kristallisieren als Hexahydrate. Die Struktur von FFS wurde von W.C. Hamilton /2/ mit Neutronenbeugungsexperimenten an Einkristallen untersucht. Bei Raumtemperatur sind die Gitterkonstanten der romboedrischen Einheitszelle von FFS :

$$a = (6.418 \pm 0.008) \text{ \AA} \text{ und } \alpha = 97.1^\circ \pm 0.1^\circ$$

Legt man ein hexagonales Achsensystem zu Grunde, so ergeben sich für die Gitterkonstanten der Einheitszelle die Werte:

$$a = (9.621 \pm 0.008) \text{ \AA} \text{ und } c = (9.648 \pm 0.008) \text{ \AA}.$$

Die Struktur läßt sich dann beschreiben als eine etwas verzerrte Cäsiumchloridstruktur, die aus den beiden Komplexen SiF_6^{2-} und $Fe(H_2O)_6^{2+}$ zusammengesetzt ist. Dabei ist das SiF_6^{2-} Oktaeder regulär, während das $Fe(H_2O)_6^{2+}$ Oktaeder in Richtung der dreizähligen Achse (111) etwas gestreckt ist. Die Gittersymmetrie ist $R\bar{3}m$. Sie wird erzeugt durch zwei Strukturen mit $R\bar{3}$ -Symmetrie, die durch Spiegelebenen auseinander hervorgehen. Zur Erzeugung der jeweiligen Lagen der SiF_6^{2-} und $Fe(H_2O)_6^{2+}$ Oktaeder ist die Drehung um eine zur (111)-Richtung parallelen Achse eine äquivalente Operation zu den Spiegelungen. Die beiden möglichen Orientierungen der SiF_6^{2-} Oktaeder gehen durch eine Drehung um 54° auseinander hervor. Für die Überführung des Wasseroktaeders in sein Spiegelbild ist ein Drehwinkel von 18° erforderlich.

Abbildung 2a), b) aus /2/ und /3/ sollen diese Sachlage veranschaulichen.

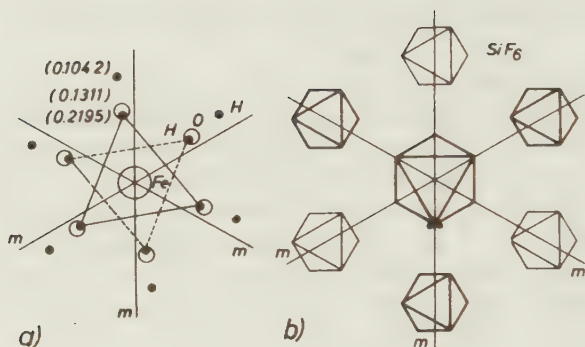


Abb.2a: Blick entlang der dreizähligen Achse. Die Abb. zeigt nur einen Typ von Wasseroktaedern. Die zweite Sorte erhält man durch Drehung um 18° im Uhrzeigersinn. m kennzeichnet die Spiegelebenen.

Abb.2b: Relative Lage des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Oktaeders zu den SiF_6^{2-} -Oktaedern. Die beiden Punkte deuten die beiden Orientierungen an. Der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplex ist von acht SiF_6 -Gruppen umgeben. Zwei von ihnen, oberhalb und unterhalb des Komplexions im Zentrum, sind übersichtshalber nicht eingezeichnet.

W.C. Hamilton konnte die aus Neutronenbeugungsexperimenten gewonnenen Daten nicht mit der Annahme einer Wohlordnung im Kristall für die beiden möglichen Oktaederlagen in Einklang bringen. Da bis 90 K keine Überstruktur gefunden werden konnte, schloß er auf eine statistische Verteilung der beiden Orientierungen im Kristall.

G. Jehanno et al /4/ finden in Weissenbergaufnahmen zusätzliche, bei Raumtemperatur stark verwaschene Reflexe, die mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ unverträglich sind und auf die Raumgruppe $P\bar{3}m1$ hinweisen. Die temperaturabhängige Schärfe der Reflexe

deuten sie als einen Hinweis, daß die strukturelle Unordnung dynamischen Charakter hat. Je nach Temperatur bleiben die Orientierungen der Oktaeder auf mehr oder weniger großen Entfernungen korreliert. Weiterhin stellen sie fest, daß die Verbindungen $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei Unterschreitung von 240 K, 230 K und 300 K je einen Phasenübergang, der mit Symmetrierniedrigung verbunden ist, machen. Das Gitter wird monoklin und die Raumgruppe ist $P2_1/c$.

II.2. Ergebnisse aus NMR-Messungen

Für die Verbindungsreihe der Metallfluosilikate liegen zahlreiche NMR-Arbeiten /3,5-9/ vor, in denen die Linienbreiten der Protonen- und Fluorresonanz in Abhängigkeit der Temperatur untersucht worden sind. Die magnetische Dipolwechselwirkung ist oft die wichtigste Ursache, die zu einer Linienverbreiterung bei NMR-Messungen führt. Die Breite einer Resonanzlinie in der NMR-Spektroskopie ist empfindlich auf Bewegungen von Atomgruppen, die die magnetischen Kerne enthalten. Nur für ein starres Gitter nimmt die Linienbreite ihren maximalen Wert an. Finden im Gitter Umlagerungen von Atomgruppen oder regellose Sprünge von Ionen mit genügend hoher Frequenz statt, so sehen die Sondenkerne ein zeitlich rasch fluktuierendes magnetisches Feld. Die zeitliche Mittelung der Dipolwechselwirkung spiegelt sich in einer Reduzierung der Breite der Resonanzlinie wider. Dieser Effekt wird in der Literatur als 'motional narrowing' bezeichnet.

Da das Eisenfluosilikat, wegen der paramagnetischen Fe^{2+} -Ionen, NMR-Messungen schwer zugänglich ist, wurden die Schlüsse bezüglich FFS meist aus vergleichenden Untersuchungen an Magnesiumfluosilikat, das die gleiche Gittersymmetrie besitzt, gezogen. J.M. Dereppe et al /5/ untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Breite der Protonen- und Fluorresonanz am Magnesiumfluosilikat. Sie schließen aus ihren Messungen, daß die SiF_6^{4-} -Oktaeder oberhalb 160 K zwischen kristallographisch

äquivalenten Orientierungen schnelle Umlagerungen vollziehen. Bei $T = 160 \text{ K}$ wird die Größenordnung der Umlagerungsfrequenz zu 10^4 Hz abgeschätzt. Auch die Protonenresonanz zeigt 'motional narrowing'. Der Temperaturverlauf des zweiten Moments - ein Maß für die Linienbreite - kann nicht befriedigend mit der alleinigen Hypothese einer Rotationsbewegung der Wassermoleküle um ihre zweizählige Achse verstanden werden. Zur Erklärung ihrer Meßergebnisse müssen sie eine Umorientierung des gesamten $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplexes, verbunden mit einer Rotation der Wassermoleküle um ihre zweizählige Achse, annehmen. Bezüglich der Messungen am FFS wird abgeschätzt, daß unterhalb von 180 K keine mit NMR meßbaren Umlagerungsbewegungen mehr auftreten sollten.

In /6/ wird für das Einsetzen des 'motional narrowing' der Protonen- und Fluorresonanz im Eisenfluosilikat jeweils eine Temperatur von 190 K angegeben. Unverstanden und im Widerspruch zu anderen Arbeiten bleibt, daß keinerlei Verbreiterung der Resonanzlinien durch die paramagnetischen Eisenionen beobachtet wird.

In /9/ wurden NMR-Einkristallmessungen an einer Reihe von Übergangsmetallfluosilikaten (Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn) durchgeführt. Für das FFS wird die Linienverengung der Fluorresonanz, die von schnellen Umlagerungen der SiF_6^{2-} -Komplexe herrührt, bei 180 K beobachtet. Als Temperatur, bei der die $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Oktaeder zwischen ihren möglichen Lagen mit einer Frequenz von ca. 10^5 Hz hin und her flippen, wird 220 K angegeben.

In Tabelle 1 sind die Temperaturen für das Einsetzen des 'motional narrowing' der Protonen- und Fluorresonanz der Metallfluosilikate zusammengestellt. Zusätzlich sind - soweit bekannt - die Übergangstemperaturen der kristallographischen Phasenübergänge und die Änderungen der Gittersymmetrie eingetragen.

Tab.1: Temperaturen für das Einsetzen des 'motional narrowing' der Protonen- und Fluorresonanz und die Phasenübergangstemperaturen für verschiedene Metallfluosilikate (aus /5,9,10/).

Me von $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$	'motional narrowing'		Übergangstemperatur und Gittersymmetrie		
	^{19}F	H	(300K)	$^{10}/$ (77K)	
Mn	225K	225K	$\approx 250\text{K}$	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	$\text{P}2_1/\text{c}$
Fe	180K	220K	240K-250K	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	$\text{P}2_1/\text{c}$
Co	200K	340K	270K-280K	$\text{R}\bar{3}$	$\text{P}2_1/\text{c}$
Ni	150K	375K	-	$\text{R}\bar{3}$	$\text{R}\bar{3}$
Cu	120K	350K	-	$\text{R}\bar{3}$	$\text{R}\bar{3}$
Zn	150K	340K	-	$\text{R}\bar{3}$	$\text{R}\bar{3}$
Mg	230K	300K	$\approx 300\text{K}$	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	$\text{P}2_1/\text{c}$

Für die drei Vertreter Mg-, Mn- und Fe-fluosilikat, die in der Hochtemperaturphase die gleiche Gittersymmetrie besitzen, fallen die Phasenübergangstemperaturen mit den kritischen Temperaturen für die Protonenresonanzlinie nahezu zusammen.

II.3. Ligandenfeld des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplexes im FFS und der Spinhamiltonian

Die Term aufspaltung beträgt beim freien Fe^{2+} -Ion infolge der Coulombabstoßung ca. 10^5 cm^{-1} . Bei Kristallfeldbetrachtungen ($\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$) genügt es deshalb sich auf den Grundzustandsterm ^5D zu beschränken (^5D kann nur über $\lambda \underline{\text{L}} \cdot \underline{\text{S}}$ mit anderen Termen mischen).

Der Hamiltonian läßt sich dann als Summe von drei Hauptanteilen schreiben:

$$H = H_0 + H_M + H_{\text{HF}}$$

H_0 ist die Summe aus Kristallfeldhamiltonian H_K und der Spinbahnwechselwirkung $\lambda \underline{\text{L}} \cdot \underline{\text{S}}$, H_M ist die Zeeman-Energie der Hülle und in H_{HF} sind die elektrische und die magnetische Hyperfeinenergie und die Kernzeeman-Energie zusammengefaßt.

Das Kristallfeld kann oft in guter Näherung durch das elektrostatische Feld der nächsten Nachbarn des Fe^{2+} -Ions beschrieben werden (Ligandenfeld). Die Symmetrie der Ligandenanordnung spiegelt sich im Kristallfeld wider. Im kubischen Kristallfeld spaltet der ^5D -Grundzustand in die beiden Multipletts $^5\text{E}_g$ und $^5\text{T}_{2g}$ auf. Die Energieaufspaltung $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ist aus optischen Messungen bekannt /11/. Abweichungen des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplexes von der regulären Oktaedergestalt werden durch zusätzliche Kristallfeldoperatoren mit niedriger als kubischer Symmetrie beschrieben. In /12/ wurden die Verzerrungen des Wasseroktaeders, im Fall des FFS, durch Kristallfeldoperatoren der Symmetrie D_{3d} und C_{2h} berücksichtigt. Das axiale Kristallfeld D_{3d} spaltet den dreifach entarteten Bahnzustand $^5\text{T}_{2g}$ in ein Dublett $^5\text{E}_g$ und ein Singulett $^5\text{A}_{1g}$ auf. C_{2h} führt zur völligen Aufhebung der Entartung von $^5\text{T}_{2g}$. Abbildung 3 zeigt das Energieniveauschema des Fe^{2+} -Ions. Die Größenordnungen der Kristallfeldaufspaltungen sind aus /12/ entnommen.

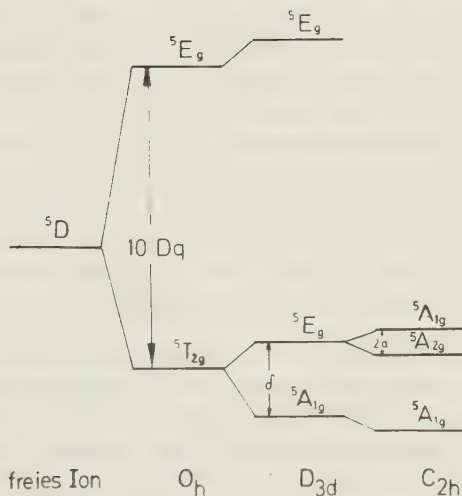


Abb.3: Kristallfeldaufspaltung des Grundzustands 5D des Fe^{2+} -Ions im FFS, ($10Dq \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $d \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $2a \approx 100 \text{ cm}^{-1}$)

Der Grundzustand ist ein Bahnsingulettzustand, der fünffach spinentartet ist. Die Spinbahnwechselwirkung $\lambda \underline{L} \cdot \underline{S}$ hebt diese Entartung ganz oder teilweise auf.

Der Spinhamiltonianformalismus mit $S = 2$ behandelt dieses Problem in zweiter Ordnung Störungsrechnung. Ihre Anwendung ist dann gerechtfertigt, wenn zwei Voraussetzungen, wie im Fall des FFS, erfüllt sind:

- i) Der Grundzustand ist ein Bahnsingulett.
- ii) $\lambda \underline{L} \cdot \underline{S} \ll d$ und $2a \ll d$.

Hinweise dazu waren:

- i) Die große Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 3.64 \text{ mm/s}$ bei $T = 4.2 \text{ K}$.
- ii) In [12] wurde d und a bestimmt. Der Abstand der beiden untersten Bahnzustände beträgt ca. 10λ . Die Spinbahnkopplungskonstante λ hat beim freien Fe^{2+} -Ion den Wert -103 cm^{-1} [13].

In Störungsrechnung ungerader Ordnung liefert die Spinbahnwechselwirkung keinen Beitrag. In zweiter Ordnung hat man Quadrate von Spinoperatoren. Produkte von Spinoperatoren vierter und höherer Ordnung werden vernachlässigt. Für den Spinhamiltonian des Bahngrundzustands erhält man nach geeigneter Wahl des Koordinatensystems /14/, bis auf eine für alle Zustände gleiche Energieverschiebung, den Ausdruck:

$$H_{Sp} = A \cdot S_z^2 + B \cdot (S_x^2 - S_y^2)$$

A und B hängen mit den Kristallfeld- und Kovalenzparametern über Störungsrechnung zweiter Ordnung zusammen.

Bei tiefen Temperaturen (4.2 K) ist der Spinhamiltonian von FFS sehr gut aus paramagnetischen und Protonenresonanzmessungen /3, 15/ und aus Ligandenfeldrechnungen für Mößbauer- und Suszeptibilitätsmessungen /16 - 18/ bekannt. Aus neueren magnetischen Resonanzmessungen im 'far infrared' Frequenzbereich /19/ wurden die Parameter des Spinhamiltonians $A = 11.78 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 0.67 \text{ cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit dem Energieniveauschema in Abbildung 3 bestimmt. Zusätzlich wurden noch weitere schwache Resonanzlinien gefunden. Sie müssen einer im Gitter, auch bei $T = 4.2 \text{ K}$, vorliegenden Minorität von Eisenionen zugeordnet werden, deren Spinhamiltonianparameter zu $A = 12 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 0.33 \text{ cm}^{-1}$ aus den Meßdaten berechnet wurden. Magnetisierungsmessungen bei Raumtemperatur in starken, gepulsten Magnetfeldern lieferten in der Näherung eines axialen Ligandenfelds für A einen ähnlichen Wert von 12.2 cm^{-1} /20/.

Mit der Basis für den Zustandsraum des Spinhamiltonians H_{Sp}

$$|\alpha\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, -2\rangle + |2, 2\rangle); \quad |\beta\rangle := \frac{i}{\sqrt{2}} (|2, -2\rangle - |2, 2\rangle);$$

$$|\gamma\rangle := \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, -1\rangle - |2, 1\rangle); \quad |\delta\rangle := \frac{i}{\sqrt{2}} (|2, -1\rangle + |2, 1\rangle);$$

$$|\epsilon\rangle := |2, 0\rangle$$

hat H_{Sp} die folgende Gestalt:

$$H_{Sp} = \begin{pmatrix} 4A & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{3}B \\ 0 & 4A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A-3B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A+3B & 0 \\ 2\sqrt{3}B & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Im axialen Fall ($B=0$) spaltet der fünffach spinentartete Bahnsingulettzustand in einen Singulettgrundzustand und in zwei angeregte Dubletts bei den Energien $E_{g,\delta} = A$ und $E_{u,\beta} = 4A$ auf. Im nicht axialen Fall ($B \neq 0$) wird die restliche Entartung noch aufgehoben. Da das einzige nicht verschwindende Nebendiagonalelement $\langle u | H_{Sp} | \epsilon \rangle = \langle \epsilon | H_{Sp} | u \rangle = 2\sqrt{3}B$ klein ist gegen den energetischen Abstand $E_u - E_\epsilon = 4A$, kann es in Störungstheorie behandelt werden. Die Aufspaltung des oberen Dubletts ist von der Größenordnung $\frac{3B^2}{A} \approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Die Beimischung des $|\epsilon\rangle$ Zustands zum $|u\rangle$ Zustand und umgekehrt ist gering. Sie beträgt in Störungstheorie nur

$$\begin{aligned} |\check{u}\rangle &\approx |u\rangle + \frac{\langle u | H_{Sp} | \epsilon \rangle}{E_u - E_\epsilon} |\epsilon\rangle = \\ &= |u\rangle + \frac{2\sqrt{3}B}{4A} |\epsilon\rangle \approx \\ &\approx |u\rangle + 5 \cdot 10^{-2} |\epsilon\rangle \quad (5\% \text{ Beimischung}) \end{aligned}$$

und kann im folgenden vernachlässigt werden.

Die geringe Aufspaltung wird in Kapitel III und V noch eine wichtige Rolle spielen. Abbildung 4 zeigt das aus dem Spinhamiltonian resultierende Niveauschema.

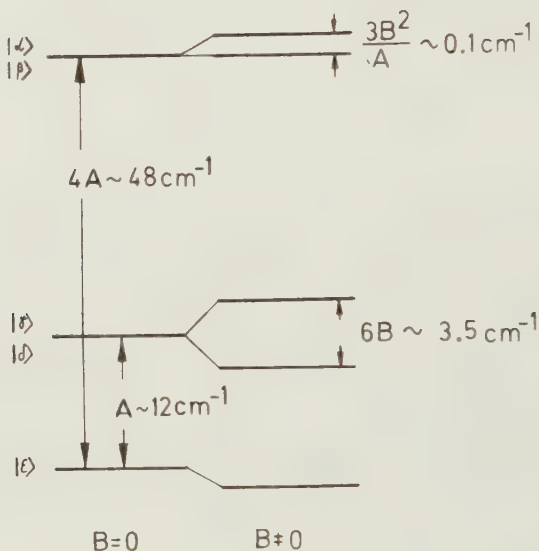


Abb.4: Niveauschema des fünffach spinentarteten Bahngrundzustands ${}^5A_{1g}$ nach Spinbahnwechselwirkung.

II.4. Magnetische und elektrische Hyperfeinwechselwirkung

Der Operator H_{hf} der hyperfeinen Wechselwirkung setzt sich aus einem magnetischen Anteil H_{mhf} und einem elektrischen Anteil H_Q zusammen. In Störungsrechnung erster Ordnung läßt sich H_{mhf} formal als die Zeeman-Energie des Kerns in einem effektiven Feld $\underline{H}^{eff}$ beschreiben.

$$H_{mhf} = -g\mu_K \underline{I} \cdot \underline{H}^{eff} \quad (4.1)$$

g : Kern-g-Faktor; μ_K : Kernmagneton; $\underline{I}$: Kernspin

Das effektive Feld $\underline{H}^{eff}$ am Kernort ist die Summe aus dem inneren Feld $\underline{H}^i$ und dem von außen angelegten Feld $\underline{H}^a$. In der Spinhamiltoniannäherung hat der Operator für das innere Feld $\underline{H}^i$ im Koordinatensystem, in dem der elektronische g-Tensor diagonal ist, die Gestalt:

$$H_P^i = \sum_{q=x,y,z} \left\{ [h^F + (g_P - 2)h^L] \delta_{pq} + h^S \langle 1_{pq} \rangle \right\} S_q \quad (4.2)$$

Die Größen in (4.2) kennzeichnen folgende Beiträge:

h^F : Fermikontaktfeld; es entsteht durch eine nicht verschwindende Spindichte am Kernort, die durch die Austauschwechselwirkung vom Spin der 3d-Elektronen mit den s-Elektronen erzeugt wird.

h^S : Das Spin-Dipol Magnetfeld am Kernort.

h^L : Das vom Bahndrehimpuls der 3d-Elektronen erzeugte Magnetfeld.

$$\langle 1_{pq} \rangle = \frac{1}{2} \langle 0 | L_p L_q + L_q L_p | 0 \rangle - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{pq}$$

L_p, L_q ($p, q = x, y, z$) Bahndrehimpulsoperatoren.

Die theoretischen Werte für das freie Ion sind /21/:

$$h^F = -275 \text{ kG}, \quad h^L = 605 \text{ kG} \quad \text{und} \quad h^S = 1/14 h^L$$

Die Hyperfeinkonstanten können für ein gebundenes Fe-Ion noch durch Kovalenz reduziert sein. Im Fall des FFS ist die Reduktion nur gering. In /16/ wurden $h^F = -270 \text{ kG}$ und $h^L = 530 \text{ kG}$ bestimmt. Da die Hauptwerte des g-Tensors nur

wenige Prozent über $g=2$ liegen, überwiegt in (4.2) der Fermikontaktterm.

Der Operator H_Q für die elektrische Hyperfeinwechselwirkung ist gegeben durch:

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz}(3I_z^2 - I(I+1)) + (V_{xx} - V_{yy}) \cdot (I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (4.3)$$

e: positive Elementarladung; Q: Kernquadrupolmoment;

V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} : Komponenten des EFG's im Hauptachsensystem;

Der EFG hat zwei Ursachen:

- i) Die asymmetrische Ladungsverteilung der Valenzelektronen
- ii) Das von den Liganden erzeugte nicht kubische Kristallfeld

Aus dem effektiven Feld und dem EFG am Kernort läßt sich das Mößbauerspektrum ohne Kenntnis des Zeitablaufs in den beiden Grenzfällen sehr schneller und sehr langsamer Relaxation berechnen. Im statischen Fall (sehr langsame Relaxation) setzt sich das Mößbauerspektrum aus einer additiven Überlagerung von Spektren zusammen, die mit der Besetzungswahrscheinlichkeit der Hüllenzustände gewichtet sind. Jedes einzelne Spektrum ergibt sich aus den Erwartungswerten für den EFG und dem effektiven Feld des zugehörigen Hüllenzustands. Im anderen Fall sind die elektronischen Operatoren in (4.2, 4.3) durch ihre thermischen Mittelwerte zu ersetzen.

III. Erklärung der Linienbreitenasymmetrie in den Mößbauer-spektren des FFS durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Der in /1/ beobachtete unterschiedliche, temperaturabhängige Breitenunterschied in den quadrupolaufgespaltenen Mößbauer-spektren des FFS ist so beschaffen, daß stets die π -Linie ($\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ Übergänge) eine größere Halbwertsbreite als die σ -Linie ($\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ Übergänge) besitzt. Bei 4.2 K stimmen die Breiten der beiden Linien überein. Wegen der geringen Aufspaltung der elektronischen Zustände $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ von nur 0.1 cm^{-1} wurde in /1/ vermutet, daß die magnetische Hyperfeinwechselwirkung die Ursache dieser Linienbreitenasymmetrie ist. Diese These soll qualitativ und quantitativ untersucht werden.

Typische energetische Abstände zwischen den elektronischen Zuständen innerhalb eines Multipletts sind von der Größenordnung 10 bis 100 cm^{-1} , während die magnetische Hyperfeinwechselwirkung in der Größenordnung von 10^{-3} cm^{-1} liegt. Da der Spinnerwartungswert für elektronische Singulettzustände verschwindet, muß die Wechselwirkung eines elektronischen Multipletts mit dem Kern betrachtet werden. Die Kleinheit der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung, verglichen mit den Energieaufspaltungen der elektronischen Zustände, rechtfertigt die Beschränkung auf eng benachbarte und entartete elektronische Zustände. Im Fall des Fe^{2+} -Ions im FFS bedeutet dies, daß für den nicht axialen Spinhamiltonian nur das um $2\epsilon \approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$ aufgespaltene Dublett $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ betrachtet werden muß.

Da der Spinnerwartungswert für die Zustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ verschwindet, liefert H_{mhf} erst in zweiter Ordnung Störungstheorie einen Beitrag. Qualitativ läßt sich dies wie folgt beschreiben: Das magnetische Moment des Kerns erzeugt ein magnetisches Feld, welches mit den Elektronen, die den Kern umgeben, wechselwirkt. Dadurch wird in den elektronischen Zuständen ein zur magnetischen Kernquantenzahl m_I proportionales magnetisches

Moment induziert. Dieses wirkt seinerseits wieder auf das magnetische Moment des Kerns, was zu einer Verschiebung der Kernzustände führt, die proportional zu m_I^2 ist. Da analog zur elektrischen Quadrupolwechselwirkung die magnetische Hyperfeinwechselwirkung in zweiter Ordnung Störungsrechnung die Entartung der $|I, m\rangle$, $|I, -m\rangle$ Kernzustände erhält, wird sie in der Literatur als 'Pseudoquadrupolwechselwirkung' bezeichnet /22, 23/. 'Pseudo' soll auch darauf hinweisen, daß sie im Gegensatz zur elektrischen Quadrupolwechselwirkung auch auf Kernzustände mit Spin $\frac{1}{2}$ wirkt.

Für die quantitative Betrachtung wählen wir als Basiszustände die Produkte aus Kern- $|I, m\rangle$ und Hüllenzustände $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$, die wir mit $|\alpha, I, m\rangle$, $|\beta, I, m\rangle$ bezeichnen. Da im Zustandsraum $\{\alpha, \beta\}$ von den Matrixelementen der Operatoren S_x , S_y , S_z nur Ausdrücke der Form $\langle\alpha|S_z|\beta\rangle$ nicht verschwinden, bleibt vom Produkt $\underline{I} \cdot \underline{S}$ in H_{mhf} nur $I_z \cdot S_z$ übrig. H_{mhf} vereinfacht sich zu:

$$H_{\text{mhf}} = \frac{\mu_I \cdot A_{zz}}{I} I_z \cdot S_z \quad (1)$$

Die Konstante A_{zz} ist im wesentlichen bestimmt durch das Fermikontaktfeld und einen geringen Beitrag, der von der Spin-Dipol-Wechselwirkung herrührt ($A_{zz} \approx -235$ kG).

Für den Kerngrundzustand des ^{57}Fe (Kernspin $I_K = 1/2$) ist der Hamiltonian im Zustandsraum $\{|\alpha, 1/2, m\rangle, |\beta, 1/2, m\rangle\}$, bis auf eine allen Zuständen gemeinsame Energieverschiebung, gegeben durch:

$$\left(H(I_K, m) \right)_{\alpha, \beta} = \begin{pmatrix} \epsilon & -i \cdot G(m) \\ i \cdot G(m) & -\epsilon \end{pmatrix} \quad m = \pm \frac{1}{2} \quad (2)$$

mit: $G(m) = 2 \mu_g \cdot A_{zz} \frac{m}{I_g}$; m : magnetische Kernquantenzahl;

$\mu_g = 0.0904 \mu_K$ magnetisches Moment im Kerngrundzustand;
(μ_K Kernmagneton)

Im angeregten Zustand ($I_a = \frac{3}{2}$) kommt zu der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung noch die elektrische Quadrupolwechselwirkung hinzu. Zur Vereinfachung der Diskussion werden die folgenden Annahmen gemacht:

- i) Der EFG ist axialsymmetrisch, so daß EFG und g-Tensor im gleichen Koordinatensystem diagonal sind.
- ii) Die EFG's beider elektronischer Zustände sind identisch.

Annahme ii) ist durch Ligandenfeldrechnungen bestätigt. Der Gitteranteil des EFG's wurde in /24/ abgeschätzt. Er betrug nur 0.02 mm/s. Der nicht axiale EFG ist nur um 3° aus dem Hauptachsensystem des g-Tensors herausgedreht /12/ und sein Asymmetrieparameter ist klein ($\eta = 0.2$), so daß für unsere Zwecke i) und ii) gerechtfertigt sind.

Eine Folge dieser Vereinfachung ist, daß m_I eine gute Quantenzahl bleibt. Der Hamiltonian für den angeregten Kern ist dann:

$$\left(H(I_a, m) \right)_{\alpha, \beta} = \begin{pmatrix} \mathcal{E} + EQ(m) & -i \cdot A(m) \\ i \cdot A(m) & -\mathcal{E} + EQ(m) \end{pmatrix} \quad (3)$$

mit: $EQ(m) = \frac{eQV_{zz}}{4} (m^2 - \frac{5}{4})$

$$A(m) = \frac{4}{3} \mu_a \cdot A_{zz} \cdot m$$

$$m = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

$$\mu_a = -0.15491 \mu_k \quad \text{magnetisches Moment des angeregten } {}^{57}\text{Fe-Kerns;}$$

Da das Problem in 2×2 Matrizen zerfällt, lassen sich die Energieeigenwerte und Eigenzustände leicht durch Diagonalisieren von (2) und (3) finden. Die neuen Eigenzustände sind wieder Produkte aus Kernzuständen mit guten Kernquantenzahlen I und m und geeigneten Linearkombinationen der Hüllenzustände $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$.

$$|1, I, m\rangle := [c_\alpha(1)|\alpha\rangle + c_\beta(1)|\beta\rangle] |I, m\rangle \quad 1=1,2$$

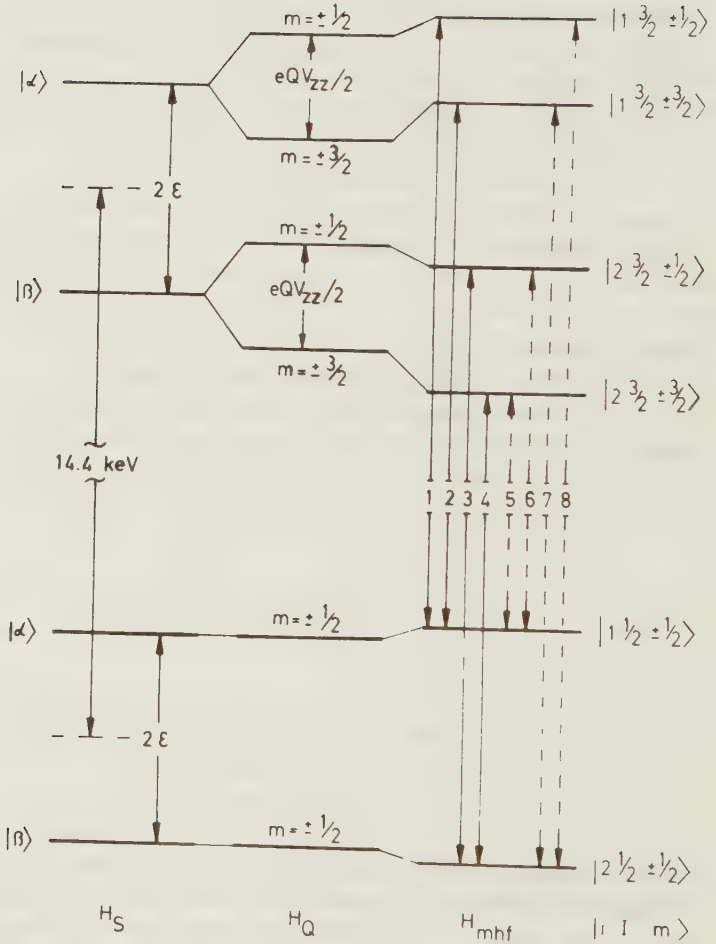


Abb.5: Energieniveauschema der neuen Eigenzustände $|i, I, m\rangle$. Die Energieabstände sind nicht maßstabsgetreu wiedergegeben. Der Abstand zwischen Kerngrundzustand und dem angeregten Kernzustand beträgt 14.4 keV. Die elektronischen Zustände sind um $2\epsilon \approx 0.1 \text{ cm} \approx 258 \text{ mm/s}$ aufgespalten. Die elektrische Quadrupolaufspaltung beträgt 3.6 mm/s, und die größte Energieverschiebung auf Grund der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung für $m = \pm 3/2$ ist ca. 0.09 mm/s.

In Abbildung 5 ist das Energieniveauschema für das elektronische Dublett $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ gezeichnet. Die Wechselwirkung des elektronischen Dubletts mit dem angeregten Kernzustand ist in der oberen, die mit dem Kerngrundzustand in der unteren Bildhälfte dargestellt. Die drei energetisch tiefer liegenden elektronischen Zustände $|\chi\rangle, |\phi\rangle, |\epsilon\rangle$, auf die die magnetische Hyperfeinwechselwirkung "keinen" Einfluß hat, sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Im Mößbauerspektrum werden nur die Energiedifferenzen zwischen den angeregten Kernniveaus und den Kerngrundzuständen beobachtet. Die Rechnung ergibt unter Berücksichtigung von $|A(m)| \ll \epsilon$ und $|G(m)| \ll \epsilon$ die in Tabelle 2 eingetragenen Linienlagen. Die Notation der Übergänge ist aus Abbildung 5 ersichtlich.

Die gestrichelt eingetragenen Übergänge (5-8) würden im Mößbauerspektrum zu Linien bei den Dopplergeschwindigkeiten $v \approx \pm 2\epsilon = \pm 260$ mm/s führen. Wegen ihrer sehr geringen relativen Intensität (10^{-3}) und ihren sehr hohen Dopplergeschwindigkeiten ist es experimentell nicht möglich sie im Mößbauerspektrum zu finden.

Tab.2: Linienlagen im Mößbauerspektrum

Nr.	γ -Übergang	Linienlage	in mm/s
1	$11, \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \rightarrow 11, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	$-eQV_{zz}/4 + \frac{A^2(\pm \frac{1}{2}) - G^2(\pm \frac{1}{2})}{2\epsilon}$	$+1.8 - 0.02$
2	$11, \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \rightarrow 11, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	$+eQV_{zz}/4 + \frac{A^2(\pm \frac{3}{2}) - G^2(\pm \frac{1}{2})}{2\epsilon}$	$-1.8 + 0.06$
3	$12, \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \rightarrow 12, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	$-eQV_{zz}/4 - \frac{A^2(\pm \frac{1}{2}) - G^2(\pm \frac{1}{2})}{2\epsilon}$	$+1.8 + 0.02$
4	$12, \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \rightarrow 12, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	$+eQV_{zz}/4 - \frac{A^2(\pm \frac{3}{2}) - G^2(\pm \frac{1}{2})}{2\epsilon}$	$-1.8 - 0.06$

Auswirkung auf das Mößbauerspektrum

Bei genügend hoher Temperatur ($T > 100$ K) sind die fünf Hüllenzustände nahezu termisch gleichbesetzt. Im statischen Fall (bzw. langsamer Relaxation) besteht das Mößbauerspektrum dann aus der additiven Überlagerung der zu den fünf Zuständen gehörenden Spektren. Nimmt man an, daß die elektrische Quadrupolwechselwirkung für die fünf elektronischen Zustände die gleiche ist ^{*)} so tragen die γ -Übergänge, die von den untersten drei elektronischen Niveaus herrühren nur zu den Mößbauerlinien mit den Lagen $\pm eQV_{zz}/4$ bei.

Ganz anders sind die Verhältnisse für das elektronische Dublett $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$. Wie die vorangegangene Überlegung gezeigt hat, findet eine unterschiedliche Energieverschiebung der Kernniveaus und damit eine Änderung der Übergangsenergien statt. Die Rechnung liefert eine Verschiebung der $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ Mößbauerlinie um $\delta_{1,2} = \pm 0.06$ mm/s gegenüber den unverschobenen Lagen bei $\pm eQV_{zz}/4$, während die Verschiebungen der $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ Übergänge nur ± 0.02 mm/s gegenüber $- eQV_{zz}/4$ betragen. Die Abweichungen sind kleiner als die natürliche Linienbreite und führen im Mößbauerspektrum nur zu einer Linienverbreiterung. Dabei haben die größeren Verschiebungen der $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ Übergänge eine stärkere Verbreiterung der Mößbauerlinie bei $\pm eQV_{zz}/4$ zur Folge. Ein unter obigen Annahmen gerechnetes ^{**)} und anschließend mit zwei Lorentzlinien gefittetes Spektrum liefert einen Linienbreitenunterschied von ca. 0.02 mm/s, der in der Größenordnung mit den experimentellen Werten aus /1/ übereinstimmt.

Bemerkungen und Motivation der eigenen Messungen

Als wesentliche Voraussetzung ging in die vorangegangene Überlegung die Annahme 'sehr langsamer Relaxation' (statisch) ein. In /25/ wurden in einem einfachen Relaxationsmodell die Relaxationsraten abgeschätzt, bei denen die geringen Verbreiterungen

*) Unterschiede in den Feldgradienten der fünf Spinzustände tragen nur zu einer für beide Mößbauerlinien gleichartigen Verbreiterung bei.

**) Das gerechnete Spektrum wurde durch Aufsummation der zu den fünf Spinzuständen gehörenden Pulverspektren erhalten.

nahezu vollständig verschwinden. Die Rechnungen wurden im 'Blume - Modell' für gleiche Relaxationsraten zwischen den fünf elektronischen Zuständen und für den Fall thermischer Gleichbesetzung durchgeführt. Es zeigte sich, daß für Übergangsraten größer als 10^7 Hz die Linienverbreiterungen völlig verschwinden. Nur im Grenzfall von langsamer Relaxation kann somit die magnetische Hyperfeinwechselwirkung zu einer beobachtbaren Verbreiterung führen. Deshalb erscheint es äußerst wichtig, diese Voraussetzung zu prüfen. Als eine Möglichkeit dies zu tun, bietet sich an, den Einfluß kleiner äußerer Magnetfelder zu untersuchen. Mößbauermessungen an FFS in schwachen Magnetfeldern lagen in der Literatur nicht vor. Deshalb ergab sich die Notwendigkeit eigener Messungen, die dann mit den theoretischen Überlegungen zu vergleichen waren.

Aus /1/ waren nur die Linienbreitendifferenzen bekannt, die eine starke Streuung zeigten. Da eine absolute Messung von Linienbreiten auf Grund apparativer Verbreiterungen (Vibrationen durch Blasenbildung der Kühlflüssigkeit, Nichtlinearität des Geschwindigkeitsantriebs) schwierig ist, mußten vergleichende Untersuchungen auch ohne Feld durchgeführt werden. Neben diesen apparativen Ursachen wirkt sich z. B. auch die endliche Schichtdicke der Mößbauerabsorber in Linienverbreiterungen aus, die durchaus in der Größenordnung der beobachteten Effekte liegen. Die Schichtdicke der in /1/ verwendeten Absorber war nicht bekannt.

In /25/ wurde die Temperaturabhängigkeit der Mößbauerparameter in der Umgebung des Phasenübergangs untersucht und eine Hysterese im Temperaturgang der Quadrupolaufspaltung und in den Linienbreiten beobachtet. Das Auftreten von struktureller Phasenumwandlung, 'motional narrowing' der Protonenresonanzlinie in den NMR-Messungen und das anomale Verhalten der Mößbauerparameter bei nahezu der gleichen Temperatur machten in zweierlei Hinsicht weitere Untersuchungen notwendig: Zunächst eine Messung der Mößbauerparameter im Temperaturbereich, in dem 'motional narrowing' der ^{19}F -Resonanz beobachtet wurde.

Röntgenbeugungsexperimente sollten zweitens klarstellen, ob eine Korrelation zwischen dem strukturellen Phasenübergang und der in Mößbaueruntersuchungen beobachteten thermischen Hysterese in den Linienbreitendifferenzen besteht.

Gegenstand des folgenden Kapitels werden die Experimente und ihre Ergebnisse sein.

IV. Mößbaueruntersuchungen und Röntgenbeugungsmessungen

IV.1. Darstellung von $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Bei der Herstellung von Eisenfluosilikathexahydrat wurde von einer gesättigten Lösung von metallischem Eisen in Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) ausgegangen. Nach mehrmaligem Abfiltrieren der ungelösten Rückstände wurde die Lösung mit wenig Wasser versetzt. Durch langsames Einengen bei Raumtemperatur erhielt man optisch transparente, blaß grüne Einkristalle. Für die Kristallzüchtung wurden Polyäthylenbehälter benutzt, um Verunreinigungen durch gelöstes Glas zu vermeiden. Die durchschnittliche Größe der Einkristalle betrug einige Millimeter.

IV.2. Mößbauermessungen

a) Experimentelles

Die Messungen wurden an einer Kompaktanlage der Firma Friesseke & Höpfner (FHT 800A) durchgeführt.

Die Bewegung der Quelle (^{57}Co in Rh, Aktivität ≈ 30 mCi) erfolgte mit dreiecksförmiger Geschwindigkeitsverteilung. Als Betriebsmode wurde 'multiscaling' gewählt.

Die Geschwindigkeitseichung des Spektrometers erfolgte über das Mößbauerspektrum einer $12.5\mu\text{m}$ dicken α -Fe-Folie und wurde mehrmals im Laufe der gesamten Meßzeit wiederholt. Alle Eichungen stimmten innerhalb eines Promilles überein. Vor und nach jeder Mößbauermessung wurde das Verhältnis der Untergrundstrahlung zur Gesamtstrahlung im "Fenster" der 14.4 keV Mößbauerstrahlung bestimmt. Zur Absorption der 14.4 keV γ -Strahlung wurde eine Nickelfolie zwischen Quelle und Absorber gebracht. Die Untergrundkorrektur vor und nach jeder Messung differierte um weniger als ein halbes Prozent.

Für die Messungen im Temperaturbereich 100 K bis 300 K wurde ein einfacher Stickstoff-Badkryostat mit elektronisch geregelter Heizung verwendet. Die Temperaturmessung

erfolgte mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement. Die Temperaturkonstanz war besser als 0.1 K.

Zur Durchführung von Mößbauermessungen in kleinen äußeren Magnetfeldern ($H < 150$ G) wurde eine Kupferdrahtspule gewickelt, deren Spulenkörper die Absorberhalterung mit Heizspule und Temperaturfühler aufnahm. Das Magnetfeld am Ort des Absorbers wurde mit einer Hallsonde überprüft. Die Homogenität des Magnetfeldes über die Absorberabmessungen war besser als fünf Prozent. Die Geometrie der Meßanordnung wurde so gewählt, daß Magnetfeld- und Beobachtungsrichtung parallel waren.

b) Ergebnisse der Mößbauermessungen

Für die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Mößbauerparameter wurde eine Probe aus pulverisiertem FFS verwendet. Der Gehalt an natürlichem Eisen betrug 9.5 mg/cm^2 . Bei einem Debye-Waller-Faktor f zwischen 0.3 und 0.7 entspricht dies einer gesamten effektiven Dicke t zwischen 2 und 4.5.

In Abbildung 6 ist das Mößbauerspektrum der Pulverprobe bei $T = 100$ K dargestellt. Die durchgezogene Kurve ist aus einem least-squares Fit mit zwei Lorentzkurven gewonnen. Auf Grund des negativen Vorzeichens des EFG's gehört die Linie bei der Geschwindigkeit $v < 0$ zu den Kernübergängen $|\pm \frac{3}{2}\rangle \rightarrow |\pm \frac{1}{2}\rangle$ (π -Linie) und die bei $v > 0$ zu den Übergängen $|\pm \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |\pm \frac{1}{2}\rangle$ (σ -Linie). Aus dem Spektrum ist deutlich ersichtlich, daß die π -Linie eine größere Breite als die σ -Linie besitzt.

Die Temperaturabhängigkeit, der aus den Fits entnommenen Mößbauerparameter, ist in den folgenden Abbildungen dargestellt. Abbildung 7 zeigt den Temperaturgang der Isomerieverschiebung ΔIS (isomeric shift + second order doppler shift). Sie ist auf α -Fe bei Raumtemperatur bezogen. Oberhalb von 100 K nimmt die Isomerieverschiebung linear mit der Temperatur ab; dies beruht auf dem quadratischen Dopplereffekt. Bei konstanter Quelltemperatur ist die Temperaturabhängigkeit der Frequenzverschiebung $\Delta IS(T)$ im Debye-Modell gegeben durch:

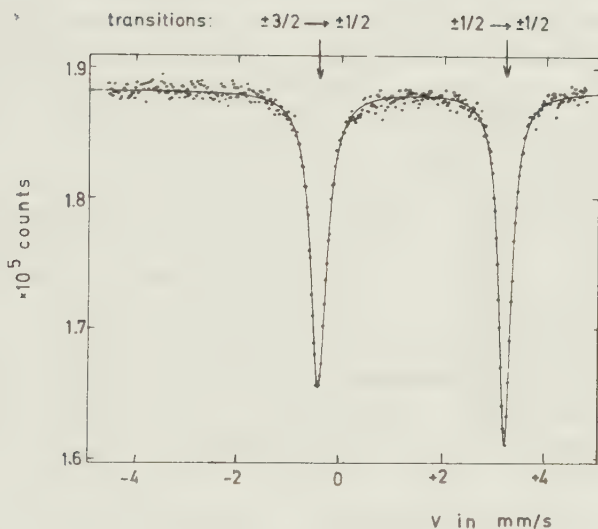


Abb.6: Pulverspektrum von FFS bei $T = 100 \text{ K}$

$$\Delta IS(T) \propto - \frac{3k_B T}{2Mc} \cdot f\left(\frac{T}{\Theta_A}\right)$$

mit: k_B Boltzmannkonstante; c Lichtgeschwindigkeit;
 Θ_A Debyetemperatur des Absorbers;
 $f(y)$ Debyefunktion $y \gg 1 \Rightarrow f(y)=1$;
 M Masse des strahlenden Atomkerns;
 T Temperatur;

In der Hochtemperaturnäherung $T \gg \Theta_A$ folgt die Isomeriever-
 schiebung einer Geraden. Aus der experimentell bestimmten
 Steigung $\Delta IS(T)/T = -5.6 \cdot 10^{-4} \text{ mm/s/K}$ entnimmt man für
 $M \approx 70 m_p$ (m_p Masse des Protons) - ein durchaus üblicher Wert.

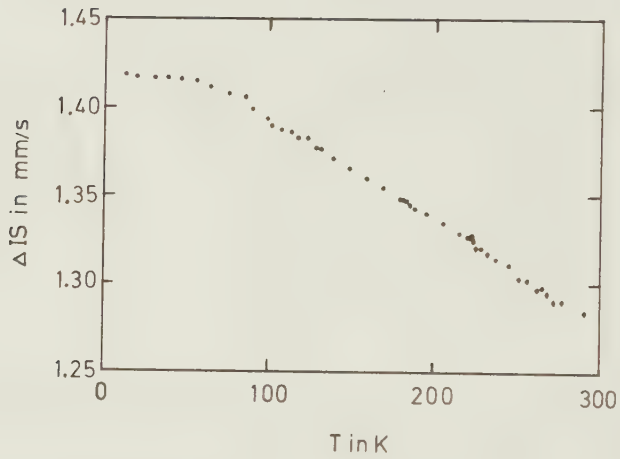


Abb. 7: Temperaturgang der Isomerieverschiebung ΔIS

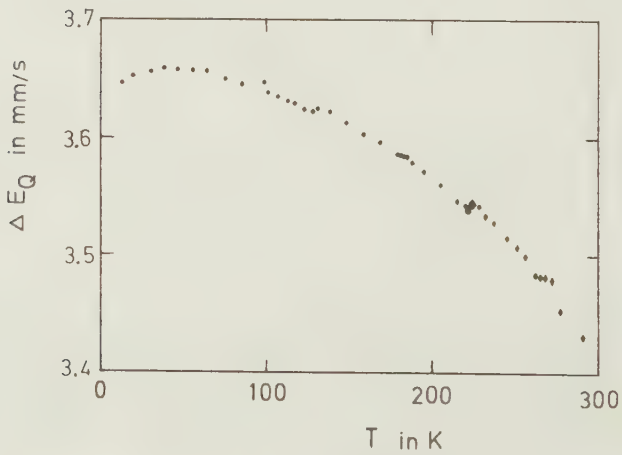


Abb. 8: Temperaturgang der Quadrupolaufspaltung ΔEQ

Der Temperaturverlauf der Quadrupolaufspaltung ist in Abbildung 8 dargestellt. In Abbildung 9 ist die Differenz der Linienbreiten $\Delta\Gamma := \Gamma_{v<0} - \Gamma_{v>0}$ aufgetragen. Eingezeichnet sind die aus den Fits entnommenen statistischen Fehler. Mit wachsender Temperatur nimmt die Linienbreitendifferenz bis ungefähr 100 K stetig zu. Eine leichte Abnahme von $\Delta\Gamma$ wird im Temperaturbereich $100\text{ K} < T < 220\text{ K}$ beobachtet. Bei ca. 220 K findet ein sprunghafter Anstieg in der Linienbreitendifferenz um ca. 0.06 mm/s statt. Oberhalb 230 K nimmt mit wachsender Temperatur der Breitenunterschied wieder ab.

Man erkennt in Abbildung 8 bei der gleichen Temperatur, bei der ein plötzlicher Anstieg in $\Delta\Gamma$ beobachtet wird, auch eine geringe Zunahme in der Quadrupolaufspaltung. Für den kleinen Temperaturbereich $215\text{ K} < T < 230\text{ K}$ sind in Abbildung 10 und 11 die Linienbreite $\Gamma_{v<0}$ und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q gesondert aufgetragen.

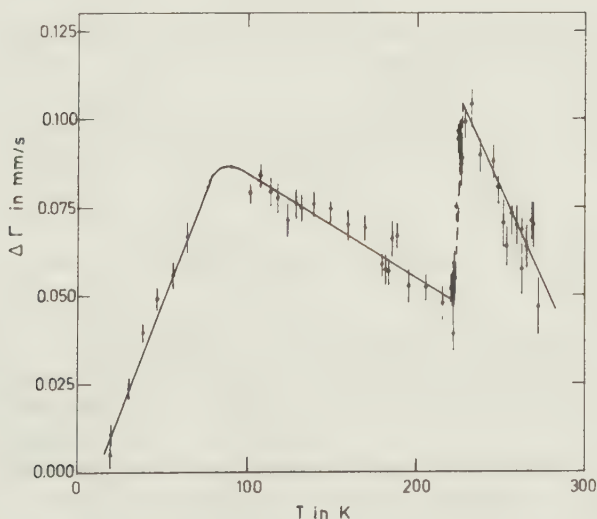


Abb.9: Linienbreitenunterschied $\Delta\Gamma := \Gamma_{v<0} - \Gamma_{v>0}$ in Abhängigkeit der Temperatur.

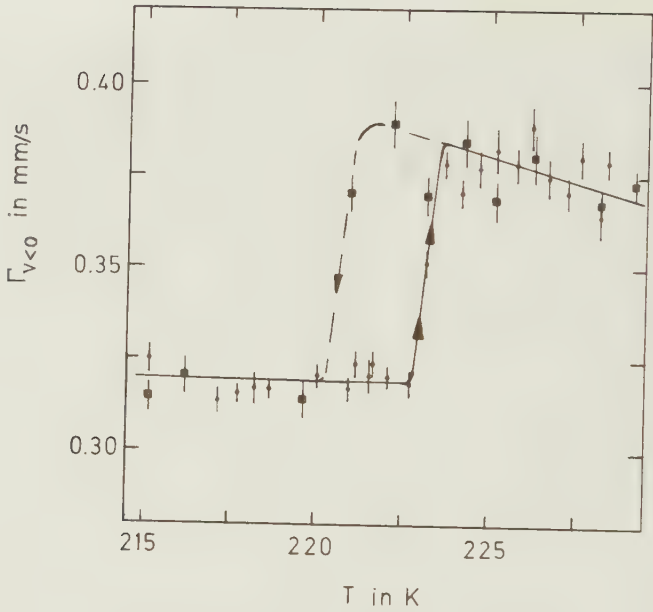


Abb.10: Hystereseverlauf der Linienbreite $\Gamma_{v<0}$

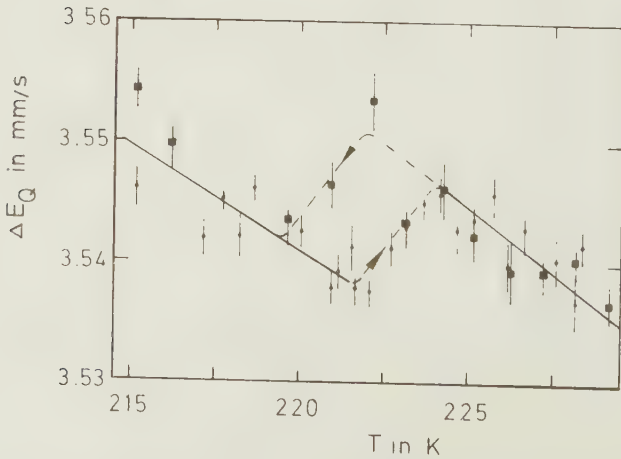


Abb.11: Hystereseverlauf der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q

Sowohl im Temperaturgang der Breite $\Gamma_{v<0}$ als auch in der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ist eine schmale Hysterese zu erkennen. Ihre Breite beträgt (2.5 ± 0.5) K. Für die Änderung von ΔE_Q entnimmt man bei $T = 223$ K einen Wert von (0.01 ± 0.003) mm/s.

Die Meßdaten für die Halbwertsbreiten $\Gamma_{v>0}$ (ohne Abb.) lassen nur eine Zunahme um 0.02 mm/s im Temperaturbereich 220 K bis 225 K erkennen. Die Streuung auf Grund der statistischen Fehler von 0.01 mm/s verhindern die signifikante Feststellung einer Hysterese.

Für die Flächen unter den Absorptionslinien, als auch für die Isomerieverschiebung, konnten in diesem Temperaturbereich keine außerhalb der Fehler liegenden anormalen Änderungen festgestellt werden.

Im Temperaturbereich, in dem 'motional narrowing' der ^{19}F -Resonanz beobachtet wurde ($T \approx 180$ K), zeigen die Mößbauerparameter keinerlei außergewöhnliches Verhalten.

Die Ergebnisse der Mößbaueruntersuchungen an der gleichen Pulverprobe in kleinen äußeren Magnetfeldern werden in Kapitel V vorgestellt, und ihre Bedeutung im Hinblick auf die magnetische Hyperfeinwechselwirkung als Ursache der Linienbreitenasymmetrie diskutiert.

IV.3. Röntgenbeugungsmessungen

a) Apparatives

Für die Debye-Scherrer-Untersuchungen stand ein Siemens Röntgendiffraktometer zur Verfügung, das mit einem Tieftemperaturkryostaten der Firma Oxford Instrument & Company ausgerüstet ist.

Als Röntgenstrahlung wurde gefilterte Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) verwendet. Ein NaJ-Szintillationszähler wurde als Detektor benutzt. Alle Beugungsspektren wurden mit einem Vielkanalanalysator aufgenommen, der vom Winkelschrittmotor des Diffraktometers kanalweise fortgeschaltet wird. Die Temperaturkonstanz und die Genauigkeit der Temperaturregelung betrugen ca. 0.1 K. Die absolute Temperaturmessung ist mit einem Fehler von ± 4 K behaftet.

b) Ergebnisse

Aus /4/ war bekannt, daß bei $T \approx 240$ K im FFS ein struktureller Phasenübergang stattfindet. Deshalb wurden im Temperaturbereich 200 K - 250 K Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Bei $T = 225$ K wurde die Aufspaltung des Reflexes bei $2\theta \approx 33.8^\circ$ (für Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung) beobachtet. Der Temperaturgang der Aufspaltung wurde sorgfältig vermessen.

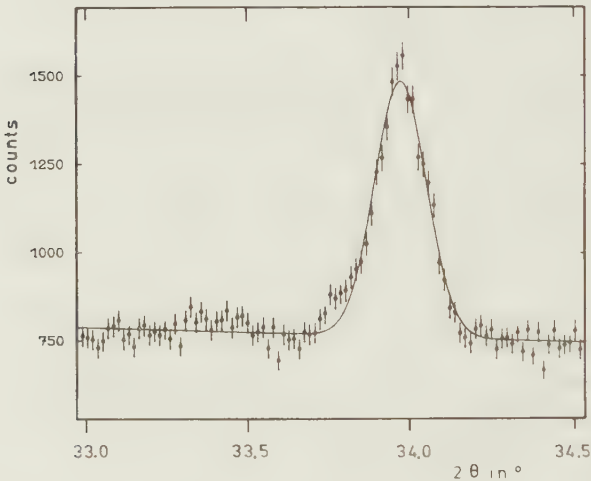


Abb.12: Röntgenbeugungsspektrum bei $T = (226.2 \pm 0.1)$ K nach Temperaturerniedrigung

Die Abbildung 12 zeigt das Röntgenbeugungsspektrum im Winkelbereich $33^\circ \leq 2\theta \leq 34.5^\circ$ bei einer Temperatur $T = (226.2 \pm 0.1)$ K nach Temperaturerniedrigung. Die durchgezogene Linie gibt den Fit mit einer Überlagerung aus einer Gaußkurve und einer Geraden wieder.

In Abbildung 13 ist das Spektrum bei der gleichen Temperatur dargestellt, jedoch nach Temperaturerhöhung von weit unterhalb des Umwandlungspunktes. In diesem Fall wurden die Meßpunkte durch zwei Gaußkurven und eine Gerade approximiert.

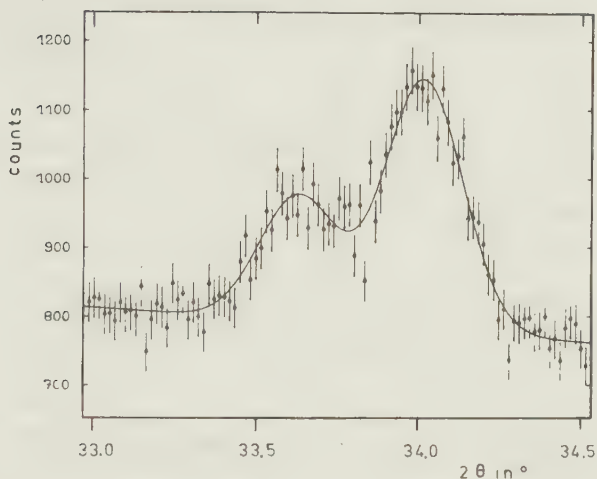


Abb.13: Röntgenbeugungsspektrum bei $T = (226.2 \pm 0.1)$ K nach Temperaturerhöhung

Ein Vergleich der beiden Abbildungen weist auf die Existenz einer thermischen Hysterese hin. Aus allen Spektren wurde die Differenz der Linienlagen $\Delta(2\theta)$ ermittelt. Dabei wurde $\Delta(2\theta) = 0$ gesetzt, wenn das Spektrum nur noch aus einer Linie bestand.

Abbildung 14 gibt den Temperaturverlauf der Linienlagendifferenz $\Delta(2\theta)$ wieder. Bei Temperaturerniedrigung entnimmt man als kritische Temperatur $T_C^\downarrow = 225$ K, während bei Temperaturerhöhung $T_C^\uparrow$ den Wert 227.5 K annimmt. Als Breite der Hysterese ergibt sich $\Delta T \approx 2.5$ K. Das Auftreten einer Hysterese und die abrupte Aufspaltung des Reflexes klassifizieren den strukturellen Phasenübergang von FFS als Phasenübergang vom Typ erster Ordnung.

Sowohl die Temperatur, bei der in den Mößbauerspektren ein sprunghafter Anstieg in der Linienbreitendifferenz beobachtet wird, als auch die Breite der thermischen Hysterese in der Quadrupolaufspaltung und Linienbreite $\Gamma_{v<0}$ stimmen innerhalb

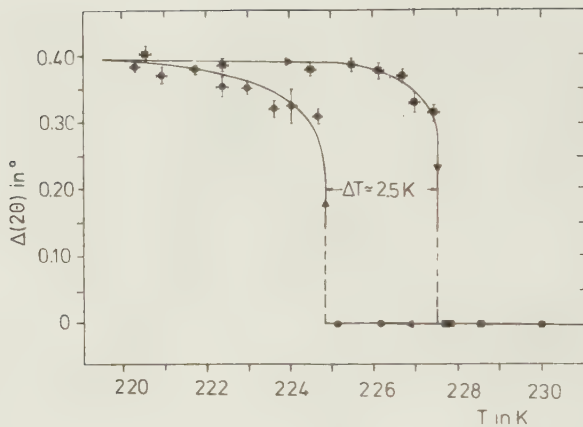


Abb.14: Linienlagendifferenz $\Delta(2\theta)$ in Abhängigkeit der Temperatur

des Fehlers mit den aus den Röntgenbeugungsmessungen gewonnenen Daten überein. Die strukturelle Umwandlung und das Verhalten der Mößbauerparameter bei $T \approx 225$ K sind deshalb eng korreliert.

V. Überprüfung der Erklärung der Linienbreitenasymmetrie durch die Mößbauermessungen in kleinen äußeren Magnetfeldern

In Kapitel III ging als eine wesentliche Voraussetzung für die Erklärung der Linienbreitenasymmetrie durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung die Annahme von sehr langsamer Relaxation (bzw. statisch) ein. Diese Vorstellung läßt sich durch Mößbauermessungen in angelegten Magnetfeldern überprüfen.

Besonders geeignet sind Feldgrößen von ca. 100 Gauß, da sie verschiedene Näherungen zulassen. Erstens besteht dann das effektive Feld am Kernort immer noch im wesentlichen nur aus dem inneren Feld, zu dem das Fermikontaktfeld den dominierenden Anteil beiträgt. Die Zeeman-Energie der Hüllenzustände ist von der Größenordnung $2\mu_B H^{\text{ext}} = 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ und damit um eine Größenordnung höher als die magnetischen Hyperfeinenergien. Andererseits erlauben die im Vergleich dazu großen energetischen Abstände der durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Hüllenzustände wieder eine Beschränkung auf dichtbenachbarte bzw. entartete Zustände, d.h. auf das elektronische Dublett $| \alpha \rangle, | \beta \rangle$.

Der effektive Hamiltonian für die Zeeman-Energie ist:

$$\begin{aligned} H_Z &= 2\mu_B \underline{H} \cdot \underline{S} \\ &= 2\mu_B (H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) \end{aligned} \quad (1)$$

H_Z liefert erst in zweiter Ordnung Störungsrechnung einen Beitrag, da die Erwartungswerte der Spinoperatoren S_x, S_y, S_z für die beiden Zustände $| \alpha \rangle$ und $| \beta \rangle$ verschwinden. Wegen $\langle \alpha | S_x | \beta \rangle = \langle \alpha | S_y | \beta \rangle = 0$ läßt sich der Hamiltonian im Zustandsraum $\{ | \alpha \rangle, | \beta \rangle \}$ vereinfachen zu:

$$H_Z = 2\mu_B H_z S_z \quad (2)$$

Wählt man wieder als Zustandsbasis die Produkte aus den Hüllenzuständen $| \alpha \rangle$ und $| \beta \rangle$ und den Kernzuständen $| I, m \rangle$, so ist zur Bestimmung der Energien der angeregten Kernzustände und

der Kerngrundzustände zu den effektiven Hamiltonians in Kapitel III noch jeweils

$$(H_Z)_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} 0 & -i4\mu_B H_Z \\ i4\mu_B H_Z & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

hinzuzunehmen. Für den angeregten Kernzustand besteht das Eigenwertproblem aus einer Matrix vom Rang $\dim\{\alpha, \beta\} \cdot (2I_a + 1) = 8$, und für den Grundzustand ist eine 4×4 Matrix zu diagonalisieren. Da die Operatoren diagonal in den Kernspinquantenzen sind, reduziert sich das Eigenwertproblem auf 2×2 Matrizen. Nach Diagonalisieren ergibt sich für die Energieeigenwerte und die neuen Eigenfunktionen:

Energieeigenwerte

$$\begin{aligned} E_{1Im} &= EQ(m) + \sqrt{\epsilon^2 + M^2(I, m)} \\ E_{2Im} &= EQ(m) - \sqrt{\epsilon^2 + M^2(I, m)} \end{aligned} \quad (4)$$

Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} |1Im\rangle &= \frac{(\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + M^2(I, m)})|\alpha\rangle + i \cdot M(I, m) |\beta\rangle}{[(\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + M^2(I, m)})^2 + M^2(I, m)]^{1/2}} |I, m\rangle \\ |2Im\rangle &= \frac{i \cdot M(I, m) |\alpha\rangle + (\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + M^2(I, m)}) |\beta\rangle}{[(\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + M^2(I, m)})^2 + M^2(I, m)]^{1/2}} |I, m\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

mit den Bezeichnungen:

2ϵ : Aufspaltung des elektronischen Dubletts $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$

$$EQ(m) = \frac{eQV_{zz}}{4} (m^2 - \frac{5}{4}) \text{ für } I=I_a = \frac{3}{2} ;$$

$$EQ(m) = 0 \text{ für } I=I_g = \frac{1}{2} ;$$

$$M(I, m) = 2 \cdot \mu_I \cdot A_{zz} \frac{m}{I} + 4 \cdot \mu_B \cdot H_Z ;$$

Zur Entscheidung der Frage, ob für die beiden elektronischen Zustände der Grenzfall von langsamer Relaxation (statisch) vorliegt, kann der Vergleich zwischen experimentellen und gerechneten Mößbauerspektren in kleinen äußeren Magnetfeldern herangezogen werden. Bei der Berechnung der Mößbauerspektren im statischen Fall muß wieder bedacht werden, daß die unteren drei elektronischen Zustände gemäß ihrer thermischen Besetzung nur zu den beiden Mößbauerlinien bei $\pm eQV_{zz}/4$ beitragen.

Für das Experiment standen nur Pulverproben zur Verfügung. Deshalb muß für die Berechnung der Spektren noch die Pulvermittelung durchgeführt werden. Ein ideales Pulver besteht aus vielen Mikrokristallen, deren Orientierungen räumlich isotrop verteilt sind. In die vorangegangene Überlegung ging nur die Komponente des äußeren Feldes in Richtung der Hauptachse des g -Tensors ein. Für einen herausgegriffenen Mikrokristall, dessen Hauptachse des g -Tensors unter einem Winkel ϑ zur Feldrichtung steht, ist somit nur die Projektion des äußeren Feldes H^{ext} auf die Hauptachse in Gleichung (2) einzusetzen.

$$H_z = H^{\text{ext}} \cos(\vartheta); \quad \vartheta = \angle(H^{\text{ext}}, \text{Hauptachse des } g\text{-Tensors})$$

Die anschließende Mittelung über alle Raumrichtungen läßt sich noch analytisch durchführen und ist im Anhang A beschrieben.

Abbildung 15 Teil b) zeigt die gerechneten Pulverspektren für äußere Felder bis 100 Gauß. In Teil a) sind die für die entsprechenden Felder experimentell gemessenen Spektren (T=215K) zusammengestellt. Ihnen ist keinerlei Feldabhängigkeit anzusehen. Bei den theoretischen Spektren zeigt sich mit zunehmendem äußeren Feld eine deutliche Abweichung von der Lorentzgestalt. Mit wachsendem Feld wird der zunächst schmale, hohe Sockel unter der π -Linie ($\left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle \rightarrow \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ Übergänge) zunehmend breiter und niedriger. Bei der σ -Linie macht sich das äußere Feld in einer Asymmetrie der Flanken und einer Verbreiterung bemerkbar. Wenn auch im Experiment der breite Sockel unter

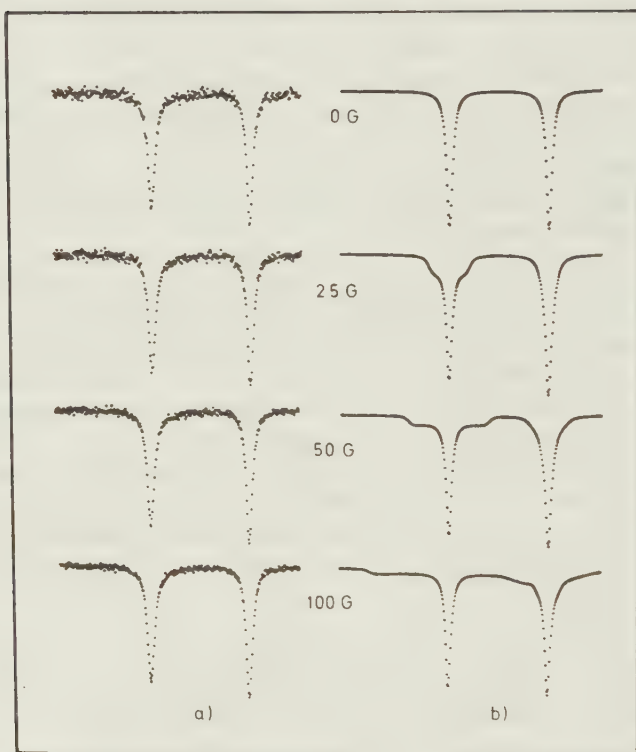


Abb.15: Gemessene a) und berechnete b) Pulverspektren von FFS für kleine äußere Magnetfelder bis 100 Gauß.

Umständen durch die Statistik teilweise überdeckt werden kann, so sollten die experimentell bestimmten Flächen unter den Absorptionslinien und die Halbwertsbreiten der Linien eine deutliche Feldabhängigkeit zeigen. Weiterhin sollten die Abweichungen der Mößbauerlinien von der Lorentzgestalt sich im Chi-Quadrat eines least squares Fits mit zwei Lorentzlinien bemerkbar machen. Alle Spektren lieferten ein χ^2 von $1. \pm 0.1$. Die aus den Fits bestimmten Gesamtflächen

unter den Absorptionslinien und ihre Halbwertsbreiten sind in Abbildung 16 nochmals zusammengestellt. In allen Kriterien ist keinerlei "Feldabhängigkeit" zu erkennen.

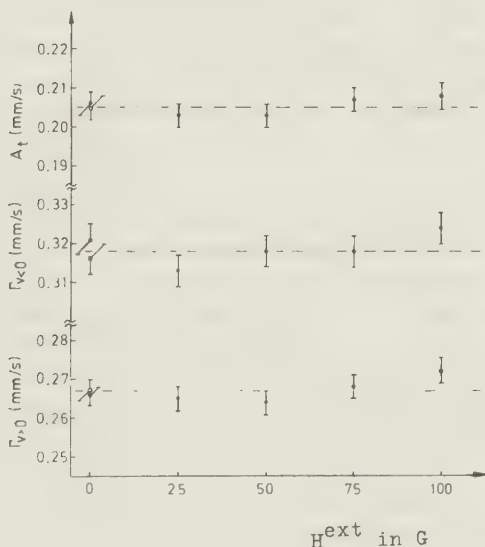


Abb.16: Linienbreiten $\Gamma_{v>0}$, $\Gamma_{v<0}$ und Gesamtfläche A_t der gemessenen Pulverspektren in kleinen äußeren Magnetfeldern.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden: Im Fall ohne äußeres Magnetfeld ließ sich zwar die experimentell gefundene asymmetrische Linienverbreiterung durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung unter der Annahme des Grenzfalles langsamer Relaxation (statisch) qualitativ und quantitativ erklären. Dieselbe Annahme führt jedoch bei äußeren Magnetfeldern zu einem nicht aufhebbaaren Widerspruch zwischen den experimentellen Resultaten und den aus den theoretischen Überlegungen sich ergebenden Folgerungen. Aus der "Feldunabhängigkeit" der Mößbauerspektren kann deshalb der Grenzfall

von langsamer Relaxation ausgeschlossen werden, was jedoch dazu führt, daß die Ursache des beobachteten Linienbreitenunterschieds nicht in der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung liegen kann. Deshalb ist es notwendig nach anderen Mechanismen für diesen beobachteten Effekt zu suchen.

VI. Statische Effekte als Ursache für Linienverbreiterungen

Im folgenden Abschnitt wird untersucht, inwieweit statische Effekte als Ursache für die beobachtete Linienbreitenasymmetrie in den Mößbauerspektren von FFS in Frage kommen. Dabei soll "statisch" in diesem Zusammenhang zeitlich unabhängig bedeuten. Mechanismen wie z. B. magnetische Relaxation und Diffusion, die ebenfalls zu Linienverbreiterungen im Mößbauerspektrum führen können, würden in diesem Sinn zu den dynamischen Ursachen gezählt.

Qualitativ lassen sich die statischen Effekte in zwei Klassen einteilen. In die eine fallen jene, die über die effektive Dicke Einfluß auf die Linienbreite nehmen. Dazu gehören Effekte wie z. B. Textur und anisotroper Debye-Waller-Faktor (Goldanskii-Karyagin-Effekt). Die andere Möglichkeit ist, daß im Kristallgitter Eisenplätze mit unterschiedlichen Hyperfeinverhältnissen vorliegen. Im Mößbauerspektrum erhält man eine Überlagerung von dicht benachbarten Linien, die nicht mehr aufgelöst werden und sich nur noch in einer Linienverbreiterung bemerkbar machen. Als Ursachen, die zu einer Verteilung von Hyperfeinverhältnissen führen können, zählen z.B. das Vorliegen von kristallographisch unterschiedlichen Gitterplätzen, so wie Baufehler des Kristalls.

Ziel dieses Abschnitts ist es, den Einfluß der obigen Effekte in Bezug auf die Linienbreitenasymmetrie abzuschätzen.

VI.1. Anisotroper Debye-Waller-Faktor (DWF)

Die Auswirkungen eines anisotropen Debye-Waller-Faktors auf die Linienbreiten und das Flächenverhältnis eines Mößbauerspektrums bei reiner Quadrupolwechselwirkung soll kurz behandelt werden:

Liegt nur elektrische Quadrupolwechselwirkung H_Q vor,

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \cdot (3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)) \quad (1)$$

so können die Energieeigenwerte E^+ und Eigenzustände geschlossen hingeschrieben werden /26/.

Der Grundzustand $I_g = \frac{1}{2}$ ist entartet. Der angeregte Zustand $I_a = \frac{3}{2}$ spaltet in zwei Dubletts auf.

$$\left. \begin{aligned} |I_a a_1\rangle &= \gamma |I_a, \frac{3}{2}\rangle + \delta |I_a, -\frac{1}{2}\rangle \\ |I_a a_2\rangle &= \gamma |I_a, -\frac{3}{2}\rangle + \delta |I_a, +\frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \right\} E^+ = \frac{1}{4} eQV_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} |I_a a_3\rangle &= \delta |I_a, \frac{3}{2}\rangle - \gamma |I_a, -\frac{1}{2}\rangle \\ |I_a a_4\rangle &= \delta |I_a, -\frac{3}{2}\rangle - \gamma |I_a, \frac{1}{2}\rangle \end{aligned} \right\} E^- = -E^+$$

$$\text{mit } \delta = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \left(\frac{3}{3+\eta^2}\right)^{\frac{1}{2}}}; \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \left(\frac{3}{3+\eta^2}\right)^{\frac{1}{2}}};$$

Die Wahrscheinlichkeit für die rückstoßfreie Absorption in der harmonischen Näherung ist gegeben durch /27/:

$$f = \exp(-k^2 \cdot \langle r_k^2 \rangle) \quad (3)$$

k ist die Wellenzahl der absorbierten γ -Strahlung und $\langle r_k^2 \rangle$ das mittlere Auslenkungsquadrat in $\underline{k}$ -Richtung. Eine Anisotropie des mittleren Auslenkungsquadrates hat somit eine Richtungsabhängigkeit des DWF zu Folge. Bei der Berechnung des Resonanzabsorptionsquerschnittes für ein Pulver ist die Mittelung über alle möglichen Orientierungen zwischen Beobachtungsrichtung und EFG-Hauptachsensystem durchzuführen. Die verschiedene Winkelabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten für magnetische Dipolstrahlung der Kernübergänge, die zu den Absorptionslinien bei E^+ bzw. E^- beitragen, führt wegen der Wichtung mit dem richtungsabhängigen f -Faktor im allgemeinen Fall zu unterschiedlichen Ausdrücken für die Absorption der beiden Linien.

In /28/ ist dies im Intensitätsmatrixformalismus durchgeführt worden. Entwickelt man f aus Gleichung (3) nach Kugelfunktionen Y_{lm} ,

$$f = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{f_{lm}} \cdot Y_{lm} \quad (4)$$

so findet man für die pulvergemittelten Intensitäten J^+ und J^- der Absorptionslinien bei E^+ und E^- die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} J^+ &= \frac{1}{2} f_0 + \frac{1}{20} (\gamma^2 - \delta^2) f_{20} + \frac{\sqrt{2}}{20} \gamma \cdot \delta (f_{22} + f_{2-2}) \\ &=: \frac{1}{2} (f_0 + \Delta f) \\ J^- &= \frac{1}{2} f_0 - \frac{1}{20} (\gamma^2 - \delta^2) f_{20} - \frac{\sqrt{2}}{20} \gamma \cdot \delta (f_{22} + f_{2-2}) \\ &=: \frac{1}{2} (f_0 - \Delta f) \end{aligned} \quad (5)$$

Δf beschreibt die Anisotropie von f .

Die Absorberfunktion $I(E)$ schreibt sich dann bei lorentzförmigen Absorptionslinien mit der Halbwertsbreite Γ als:

$$I(E) = \exp \left[-t \frac{\frac{1}{2}(f_0 + \Delta f) \cdot \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - E^+)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} - t \cdot \frac{\frac{1}{2}(f_0 - \Delta f) \cdot \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - E^-)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \right] \quad (6)$$

wobei $t = d \cdot n \cdot \beta \sigma_0$; β = Isotopenhäufigkeit; d Absorberdicke;
 n Teilchendichte;
 σ_0 Absorptionswirkungsquerschnitt bei Resonanz;

Um zum normierten Transmissionsspektrum zu gelangen, ist die Absorberfunktion mit der Energieverteilung, der von der Quelle ausgesandten Mößbauerquanten, zu falten. Bei lorentzförmiger Emissionslinie (Einlinienquelle) mit der Breite Γ_Q ergibt sich:

$$M(v) = 1 - f_Q + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_Q \cdot \Gamma_Q / 2\pi}{(E - v)^2 + \left(\frac{\Gamma_Q}{2}\right)^2} I(E) dE \quad (7)$$

mit: f_Q DWF der Quelle;

$M(v)$ läßt sich im allgemeinen Fall nur numerisch auswerten. Die im Vergleich zur Linienbreite der Absorptionslinien große Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = (E^+ - E^-) \approx 30 \Gamma$ beim FFS

erlaubt es jedoch, den Überlapp zwischen den beiden Resonanzlinien zu vernachlässigen. Die Dickenabhängigkeit des Spektrums läßt sich deshalb für jede Linie getrennt behandeln, indem Gleichung (6) durch

$$I(E) = \exp \left[-t \frac{1}{2} (f_0 + \Delta f) \frac{(\frac{\Gamma}{2})^2}{(E - E^+)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \right] + \exp \left[-t \frac{1}{2} (f_0 - \Delta f) \frac{(\frac{\Gamma}{2})^2}{(E - E^-)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \right] \quad (8)$$

ersetzt wird.

Aus Gleichung (8) ist ersichtlich, daß sich eine Anisotropie des DWF nur in einer unterschiedlichen effektiven Dicke $T^\pm = t (f_0 \pm \Delta f)/2$ für die beiden Linien ausdrückt.

Die Abhängigkeit der Linienbreite $\Gamma_g^{(*)}$ von der effektiven Dicke ist in zahlreichen Arbeiten /29,30,31/ numerisch untersucht worden. Näherungsformeln für den funktionalen Zusammenhang sind z.B. in /25/ angegeben. Für effektive Dicken $T \leq 10$ ist

$$\Gamma_g = \Gamma_Q + \Gamma(1 + 0.268 T) \quad \text{auf 5 \% genau.}$$

Der Unterschied $\Delta\Gamma$ in den Halbwertsbreiten der Linien bei E^+ und E^- ergibt sich dann zu:

$$\Delta\Gamma = 0.268 \Gamma \cdot t \Delta f$$

$\Delta\Gamma$ wird somit über t direkt proportional zur Absorberdicke.

Zur Überprüfung, ob der am FFS beobachtete Linienbreitenunterschied seine Ursache in einem anisotropen f -Faktor hat, wurden Absorber sehr unterschiedlicher Dicke vermessen. In Abbildung 17 sind die Meßergebnisse für $\Delta\Gamma$ in Abhängigkeit der effektiven Dicke t für zwei Temperaturen aufgetragen.

Die gemessene Linienbreitendifferenz $\Delta\Gamma$ erweist sich als nahezu unabhängig von der Absorberdicke und widerspricht völlig einem proportionalen Zusammenhang. Dies bedeutet jedoch nicht, daß ein isotroper f -Faktor vorliegt, sondern nur, daß ein anisotroper DWF zur Erklärung eines nahezu dickenunabhängigen Linienbreitenunterschieds nicht hinreichend ist.

*) Die nach Faltung resultierende Linienbreite entspricht der im Experiment gemessenen Breite Γ_g .

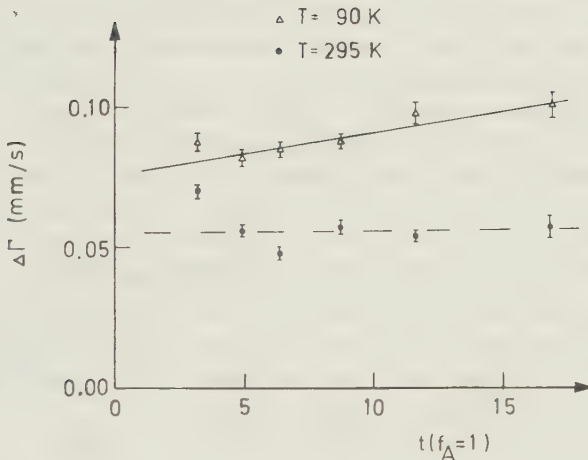


Abb.17: Gemessener Linienbreitenunterschied $\Delta\Gamma$ für verschiedenen dicken Absorber bei $T = 90 \text{ K}$ und $T = 295 \text{ K}$. t entspricht der effektiven Dicke des Absorbers bei einem DWF $f_A = 1$.

VI.2. Textur

Ähnlich wie ein anisotroper Debye-Waller-Faktor führt auch das Vorliegen von Textur zu einer Asymmetrie im Mößbauerspektrum bei reiner elektrischer Quadrupolwechselwirkung. Unter einem texturierten Pulver versteht man eine anisotrope räumliche Verteilung der Mikrokristallorientierungen. Eine Bevorzugung bestimmter Raumrichtungen kann z.B. durch den Habitus der Mikrokristalle (z.B. Nadeln oder Plättchen) zustande kommen. Die Mittelung der Übergangswahrscheinlichkeit der Kerndipolübergänge führt wegen der Wichtung mit der anisotropen Häufigkeitsverteilung der Mikrokristalle zu einer Asymmetrie im quadrupolaufgespaltenen Mößbauerspektrum.

Ein Argument dafür, daß der oben angedeutete Effekt nicht als Ursache der am FFS beobachteten Linienbreitenasymmetrie angesehen werden kann, ist das Folgende. Die Parameter einer Linie im Mößbauerspektrum, Linienbreite Γ und Effekthöhe H

bzw. die Fläche A unter der Absorptionslinie, sind streng monoton wachsende Funktionen der zugeordneten effektiven Dicke. Dies führt dazu, daß die intensivere Linie auch die mit der größeren Halbwertsbreite ist. Bei allen gemessenen FFS-Pulverspektren zeigt sich jedoch, daß $\Gamma_{\pi} > \Gamma_{\sigma'}$ und $A_{\pi} > A_{\sigma'}$ ist, während für die Effekthöhen die Beziehung $H_{\pi} < H_{\sigma'}$ gilt. Es sei angefügt, daß diese Argumentation nur für dünne Absorber, bei denen Polarisierungseffekte eine untergeordnete Rolle spielen, gültig ist. Nur dann kann jeder der beiden Linien eine einzige effektive Dicke zugeordnet werden.

Sind Polarisierungseffekte auf Grund der Dicke des Absorbers zu berücksichtigen, so besteht das Spektrum aus einer Überlagerung zweier Spektren, die sich durch den Polarisationszustand der γ -Strahlung unterscheiden.

Ein Extremfall von Textur liegt bei einem (gedachten) Einkristall mit einem Fe-Platz pro Einheitszelle vor. Um den Einfluß der Polarisierung abzuschätzen, wurden für diesen Grenzfall von Textur Einkristallspektren simuliert. Die Mößbauerparameter, Fläche, Effekthöhe und Linienbreite wurden durch Approximation der gerechneten Spektren mit zwei Lorentzlinien bestimmt. Als Quadrupolaufspaltung wurde der Wert von FFS eingesetzt und der EFG als axial angenommen. Für die Linienbreite der Quelle wurde 0.12 mm/s verwendet, im Einklang mit dem Experiment. Als gesamte effektive Dicke des Absorbers wurde $T = 5$ gewählt, da dieser Wert auf Grund der Einwaage einer oberen Schranke der effektiven Dicke des im Experiment verwendeten Absorbers entspricht.

Abbildung 18 faßt die Resultate der Simulation zusammen und gibt das Höhenverhältnis $h = H_{\pi}/H_{\sigma'}$, Flächenverhältnis $a = A_{\pi}/A_{\sigma'}$ und den Linienbreitenunterschied $\Delta\Gamma = \Gamma_{\pi} - \Gamma_{\sigma'}$ in Abhängigkeit des Winkels zwischen Beobachtungs- und V_{zz} -Richtung wieder. Man entnimmt, daß auch bei Berücksichtigung der Polarisierung h und a über $h \leq \frac{1}{2} \iff a \leq \frac{1}{2}$ korreliert sind - anders als in den gemessenen Spektren. Die Abweichung der Linienbreitendifferenz $\Delta\Gamma$ von Null für $\phi \geq 80^{\circ}$ ist gering und liegt noch innerhalb der Unsicherheit der Approximation des berechneten Spektrums mit zwei Lorentzlinien.

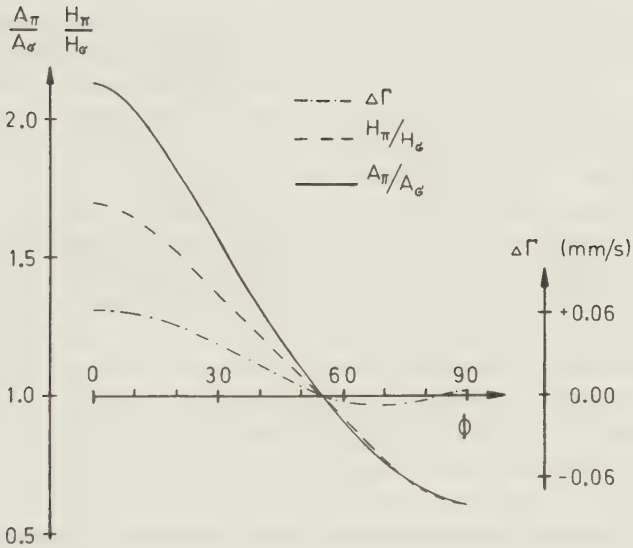


Abb.18: Flächenverhältnis A_π/A_σ , Höhenverhältnis H_π/H_σ und Linienbreitenunterschied $\Delta\Gamma$ von simulierten Einkristallspektren in Abhängigkeit des Winkels ϕ zwischen γ -Beobachtungsrichtung und Richtung der Hauptachse V_{zz} des EFG's.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß eine Asymmetrie in den Linienbreiten prinzipiell durch Textur hervorgerufen werden kann. Im Fall des FFS kann dieser Effekt jedoch als Ursache der Breitenanomalie bei einer gemeinsamen Betrachtung der Effekthöhen- und Flächenverhältnisse und des Linienbreitenunterschieds ausgeschlossen werden.

VI.3. Verteilung von Hyperfeinverhältnissen

Ad hoc läßt sich als Ursache der Linienbreitenasymmetrie eine Verteilung von Hyperfeinverhältnissen nicht ausschließen. Zum einen enthält die Einheitszelle von FFS zwei Eisenplätze, die allerdings als äquivalent angenommen werden. Zum anderen wurden in den 'far infrared' Messungen /19/ Resonanzlinien beobachtet, denen eine Minorität von Fe-Ionen mit einer etwas anderen Nullfeldaufspaltung zugeordnet wurden. Nimmt man diesen Sachverhalt ernst, so könnte dies auf eine Sorte von Fe-Ionen mit einem abweichenden Ligandenfeld hinweisen, was auch eine etwas andere Quadrupolaufspaltung zur Folge haben könnte. Die Frage ist nun, ob Größe und Temperaturgang der beobachteten Asymmetrie in den Linienbreiten unter Beibehaltung der Güte der Spektren durch eine Überlagerung mit unterschiedlichen Hyperfeinparametern erreicht werden kann.

Führt man den Linienbreitenunterschied auf eine Überlagerung von quadrupolaufgespaltenen Spektren zurück, so ist es nötig, daß mindestens zwei Typen von Fe^{2+} -Ionen im Gitter vorliegen, die sich sowohl in der Quadrupolaufspaltung als auch in der Isomerieverschiebung unterscheiden. Notwendigerweise muß dann zur Erzeugung der Breitenasymmetrie mindestens die Hälfte der Linienbreitendifferenz durch den Unterschied in den Isomerieverschiebungen aufgebracht werden. Ein qualitatives Argument, das dieser Vorstellung entgegenwirkt, sind die gemeinsamen Eigenschaften der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplexionen in Ligandenfeldern mit überwiegend axialer C_3 -Symmetrie. Die Resultate der Mößbauermessungen bei 4.2 K für die Substanzgruppe $\text{M X}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$) im Vergleich zu $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Isomerieverschiebung ΔIS und Quadrupolaufspaltung ΔEQ für die Substanzgruppe $\text{MX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (aus /32/)

Verbindung x $6\text{H}_2\text{O}$	FeSiF_6	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	^{57}Fe in $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	^{57}Fe in $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$	Fehler
ΔIS (mG/G)	1.411	1.398	1.413	1.408	1.410	0.010
ΔEQ (mG/G)	3.60	3.46	3.57	3.50	3.48	0.010

Aus Tabelle 3 entnimmt man, daß sich die Isomerieverschiebungen für die fünf Verbindungen nur im Rahmen des Meßfehlers von 0.01 mm/s unterscheiden. Die am FFS beobachtete Linienbreitenasymmetrie mit Werten bis zu ca. 0.12 mm/s würde jedoch das Vorliegen von Fe^{2+} -Ionen im gleichen Molekülgitter erfordern, die sich in ihrer Isomerieverschiebung um mindestens 0.06 mm/s unterscheiden.

Ein weiterer Gesichtspunkt ist die gute Lorentzform der gemessenen Spektren. Alle Mößbauerspektren ließen sich durch zwei Lorentzlinien approximieren, wobei das Chiquadrat bei Werten von 1.05 ± 0.1 pro Freiheitsgrad lag. Diese gute Lorentzform läßt sich nicht durch eine Überlagerung aus einer geringen Anzahl von Linien mit unterschiedlichen Hyperfeinparametern erreichen. Prinzipiell könnte jedoch das breite, lorentzförmige Linienprofil durch eine lorentzförmige Verteilung von Hyperfeinverhältnissen zustande kommen. Das weite Hinausreichen der Flanken einer lorentzförmigen Verteilung führt jedoch zu unrealistisch großen Unterschieden in den Hyperfeinverhältnissen.

Zur Erklärung der Linienbreitenasymmetrie durch eine Verteilung von Hyperfeinverhältnissen, müßte auch eine Temperaturabhängigkeit der Verteilungsbreite, die eng mit dem Temperaturgang des Breitenunterschieds korreliert ist, angenommen werden. Dabei müßte die Breite der Verteilung zunächst schmal bei 4.2 K sein, dann mit wachsender Temperatur bis ca. 100 K zunehmen und anschließend bis zum Phasenumwandlungspunkt wieder leicht abnehmen. Nach einer sprunghaften Zunahme der Verteilungsbreite am Phasenumwandlungspunkt würde der Temperaturverlauf des Linienbreitenunterschieds bis Raumtemperatur wieder eine stetige Abnahme der Breite der Verteilung erfordern.

Für ein solches Verhalten liegen keine Hinweise vor. Es kann deshalb angenommen werden, daß die Ursache der Linienbreitenasymmetrie nicht in einer Verteilung von Hyperfeinverhältnissen zu suchen ist.

VII. Einschub: Der Debye-Waller-Faktor von FFS

Normalerweise kann allein aus der Fläche unter den Absorptionslinien eines Pulverspektrums bei bekanntem ^{57}Fe -Gehalt der Probe und bekannten Quelleneigenschaften der DWF f des Absorbers ermittelt werden - vorausgesetzt f ist isotrop. Im Fall des FFS stößt dies auf Schwierigkeiten aus folgendem Grund: Die unterschiedlichen Breiten der Linien in den quadrupolaufgespaltenen Mößbauerspektren konnten nicht allein durch Dickenkorrektur erklärt werden. Die notwendige Sättigungskorrektur der Flächen bei endlicher Absorberdicke hängt jedoch empfindlich von den Breiten ab.

Zur Bestimmung des DWF werden folgende Voraussetzungen und Näherungen gemacht:

- i) Die Emissionslinie der Quelle besitzt Lorentzgestalt.
- ii) Die apparativen Verbreiterungen durch Vibrationen und 'Sampling' werden durch eine etwas größere Linienbreite der Quelle berücksichtigt.
- iii) Die Resonanzabsorptionslinien besitzen Lorentzform und Halbwertsbreiten, die größer oder gleich der natürlichen Linienbreite Γ_0 sind.
- iv) Überlappeneffekte werden vernachlässigt, da die Quadrupolaufspaltung sehr viel größer als die Halbwertsbreiten der Absorptionslinien ist.

zu ii) Extrapoliert man die Linienbreiten des durch magnetische Hyperfeinwechselwirkung aufgespaltenen Mößbauerspektrums einer $12.5\ \mu\text{m}$ dicken Eisenfolie auf die effektive Dicke $t = 0$, so ergibt sich bei der verwendeten Apparatur und der benützten Mößbauerquelle ein Wert für

$$\Gamma_{\text{Quelle}} + \Gamma_{\text{Absorber}} + \Delta\Gamma_{\text{Apparatur}} = 0.213\ \text{mm/s}$$

Wegen $\Gamma_{\text{Absorber}} \geq \Gamma_0$ und $\Gamma_{\text{Quelle}} \geq \Gamma_0$ sind die apparativen Verbreiterungen $\Delta\Gamma_{\text{Apparatur}}$ höchstens von der Größe $0.02\ \text{mm/s}$. Dieser Effekt wird bei der Auswertung durch eine Halbwertsbreite der Quelle $\Gamma_{\text{Quelle}} = 0.12\ \text{mm/s}$ berücksichtigt.

zu iii) In Kapitel VI.3. wurde gezeigt, daß die Anomalie in den Linienbreiten nicht durch eine Verteilung von Hyperfeinverhältnissen befriedigend erklärt werden kann. Die guten Chi-Quadrat-Werte waren ein Hinweis auf lorentzförmige Absorptionslinien.

Aus den untergrundkorrigierten Flächen A_π und A_σ unter den Absorptionslinien und aus den gemessenen Linienbreiten $\Gamma_\pi, \Gamma_\sigma^+$ lassen sich dann mit den bekannten Quelleneigenschaften ($f_Q(295 \text{ K}) = 0.69$; $\Gamma_Q = 0.12 \text{ mm/s}$) die effektiven Dicken t_π und t_σ der beiden Linien aus jedem Spektrum ermitteln (siehe Anhang B).

Den DWF f des Absorbers erhält man, bei bekannter Einwaage, aus:

$$f = \frac{t_\pi + t_\sigma}{N d \sigma_0}$$

mit: N Zahl der ^{57}Fe -Kerne/ cm^3

σ_0 Absorptions-Wirkungsquerschnitt bei Resonanz;

In Abbildung 19 ist $-\ln(f)$ in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Bei der Phasenübergangstemperatur $T = 225 \text{ K}$ ist eine Abnahme von f um $\Delta f = 0.03 \pm 0.01$ bei wachsender Temperatur erkennbar. Aus dem Temperaturverlauf von f entnommene Werte sind: $f(150 \text{ K}) = 0.57$, $f(220 \text{ K}) = 0.39$ und $f(300 \text{ K}) = 0.29$. Die durchgezogenen Geraden in Abb. 19 stellen Hochtemperaturnäherungen von $-\ln(f)$ dar. Sie werden im Debye-Modell beschrieben durch $/33/$:

$$-\ln(f(T)) = \frac{3E_x^2}{Mc^2 \cdot k_B \Theta_D} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \text{ für } \left(\frac{T}{\Theta_D}\right) > 0.5 \quad *)$$

wobei: Θ_D Debye-Temperatur; k_B Boltzmannkonstante;

M Masse des strahlenden Atomkerns;

$E_x = 14.4 \text{ keV}$;

*) Für $\frac{T}{\Theta_D} > 1/2$ weicht die Näherung um weniger als 10 % vom exakten Ausdruck im Debye-Modell ab.

+) π, σ sind hier reine Indizes. Sie bekommen erst bei axialem EFG ihre ursprüngliche Bedeutung.

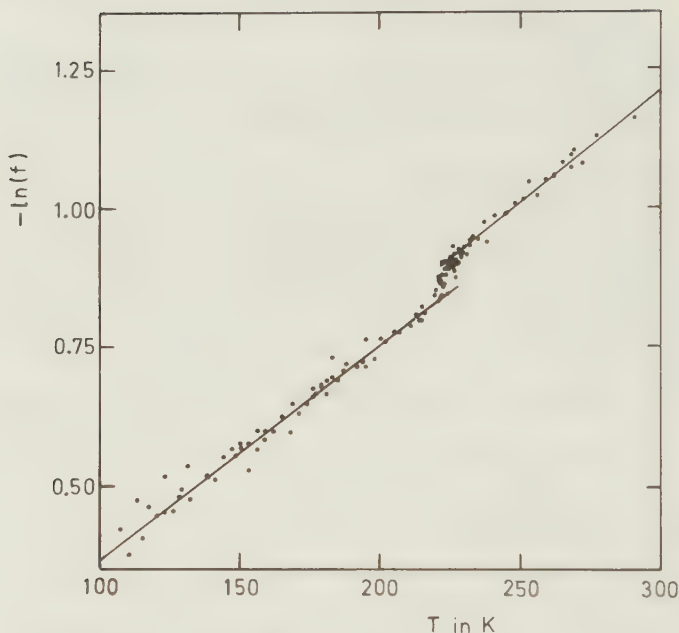


Abb.19: $-\ln(f)$ in Abhängigkeit der Temperatur

Die Steigungen der Geraden oberhalb und unterhalb des Phasenumwandlungspunktes ($T_c = 225$ K) sind etwas verschieden und entsprechen Debye-Temperaturen $\theta_D(T < T_c) = 188$ K und $\theta_D(T > T_c) = 182$ K.

Eine Abweichung des Verhältnisses $v = t_{\parallel}/t_{\perp}$ von Eins zeigt das Vorliegen von Textur und/oder anisotropen Debye-Waller-Faktor an. Ohne Textur und bei axialem EFG läßt sich aus v die Anisotropie von f abschätzen (siehe Anhang B). Für v wurde bei allen Temperaturen ein Wert größer als Eins ermittelt. Die sich daraus ergebende Anisotropie $f_{\parallel} - f_{\perp}$ ($f_{\parallel}$: f -Faktor in V_{zz} -Richtung, $f_{\perp}$: f -Faktor senkrecht zur V_{zz} -Richtung) streut jedoch beträchtlich. Als Ursache

hierfür müssen zum Teil die Ungenauigkeiten in der Flächen- und Linienbreitenbestimmung angesehen werden. Sieht man von der Streuung ab, so ist nur die Tendenz $f_{||} > f_{\perp}$ bei allen Temperaturen abzulesen, wobei $f_{||} - f_{\perp}$ mit wachsender Temperatur abnimmt. $f_{||} - f_{\perp}$ beträgt bei $T = 100$ K etwa 0.24 ± 0.10 , und bei Raumtemperatur erhält man einen Wert von 0.15 ± 0.10 .

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die den DWF betreffenden Ergebnisse in Widerspruch zu den in /25/ für die Umgebung des Phasenübergangs angegebenen Resultate stehen. Die dort aus wenigen Meßpunkten entnommene Umkehr der Asymmetrie am kritischen Punkt kann nicht bestätigt werden. Im Rahmen des Meßfehlers stimmen jedoch die Größe und Änderung von f am Phasenumwandlungspunkt mit den in /25/ gefundenen Werten überein.

VIII. Relaxation zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Feldgradienten und Isomerieverschiebungen

In Kapitel VI wurde gezeigt, daß die asymmetrische Linienverbreiterung weder in einer Verteilung von Hyperfeinverhältnissen noch durch Dicken- und Polarisierungseffekte eine Erklärung findet. Die Folge ist, daß den beiden Linien des Resonanzabsorptionswirkungsquerschnittes unterschiedliche Breiten zugeordnet werden müssen. Breite, lorentzähnliche Linien können durch Relaxation zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Kernortverhältnissen hervorgerufen werden. Anhand eines einfachen Modells wird gezeigt, daß ein Flippen zwischen Zuständen, die sich sowohl im elektrischen Feldgradienten als auch in der Isomerieverschiebung unterscheiden, quadrupolaufgespaltene Mößbauerspektren erzeugt, in denen die beiden Absorptionslinien eine verschiedene Breite besitzen. Die Relaxation zwischen den Zuständen wird im 'Blume-Formalismus' beschrieben, der die Übergänge zwischen den Zuständen als in der Zeit stochastische Prozesse behandelt.

VIII.1. Modellrechnung

Wir betrachten ein einfaches Modell, das aus zwei Zuständen besteht, mit $|1\rangle$ und $|2\rangle$ bezeichnet, die sich in ihrem zugeordneten Feldgradienten und in der Isomerieverschiebung (s-Elektronendichte am Kernort) unterscheiden. Als Vereinfachung wird angenommen, daß die beiden Feldgradienten axiale Symmetrie im gleichen Hauptachsensystem besitzen und sich nur in ihrer Größe unterscheiden. Bezeichnet V_{zz}^i die Hauptkomponente des jeweiligen EFG's und IS_i die Isomerieverschiebung ($i = 1,2$), so läßt sich der Kernhamiltonian unter den obigen Bedingungen darstellen als:

$$\begin{aligned} H(t) = H_0 + Q_1(3I_z^2 - I^2) + IS_1(I) \frac{1}{2} (f(t) + 1) \\ + Q_2(3I_z^2 - I^2) + IS_2(I) \frac{1}{2} (1 - f(t)) \end{aligned} \quad (1)$$

mit der Abkürzung: $Q_i = eQV_{zz}^i / 12 \quad (i = 1,2)$

I und I_z sind die Kernspinoperatoren. H_0 der Kernhamiltonian ohne Hyperfeinwechselwirkung mit den Eigenschaften:

$$\begin{aligned} H_0 |I_{g\ m_g}\rangle &= E_g |I_{g\ m_g}\rangle \text{ für den } ^{57}\text{Fe-Kerngrundzustand } |I_{g\ m_g}\rangle \text{ und} \\ H_0 |I_{a\ m_a}\rangle &= E_a |I_{a\ m_a}\rangle \text{ für den angeregten Zustand } |I_{a\ m_a}\rangle. \\ (E_a - E_g) &= \hbar\omega_0 = 14.4 \text{ keV} \end{aligned}$$

$f(t)$ ist eine Zufallsfunktion der Zeit, die die Werte ± 1 annimmt. Wenn $f(t)$ seinen Wert wechselt, springt das System von einem zum anderen Zustand, wobei sich der EFG und die Isomerieverschiebung ändern. Die Spezifikation der Funktion $f(t)$ erfolgt über die Angabe der Übergangswahrscheinlichkeiten W_{ij} zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ ($i \neq j$).

$H(t)$ aus Gleichung (1) läßt sich in einen zeitunabhängigen und einen zeitabhängigen Anteil umordnen:

$$H(t) = H_0 + A - B f(t)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad A &= (Q_1 + Q_2)(3I_z^2 - I^2)/2 + (IS_1(I) + IS_2(I))/2 \\ B &= (Q_2 - Q_1)(3I_z^2 - I^2)/2 + (IS_2(I) - IS_1(I))/2 \end{aligned} \quad (2)$$

Bei Gleichbesetzung stellt A die mittlere elektrische Hyperfeinwechselwirkung dar. Nach Durchführung der stochastischen Mittelung des zeitabhängigen Anteils $B \cdot f(t)$ erhält man im 'Blume-Formalismus' /34/ für die γ -Übergangswahrscheinlichkeit $W(k)$ den Ausdruck:

$$W(k) = \frac{2}{I_0} \text{Real} \left\{ \sum_{m_g, m_a} |\langle I_{g\ m_g} | V^{(k)} | I_{a\ m_a} \rangle|^2 \cdot \sum_{i,j} \rho_i(j) \left[\rho_j(1) - \frac{W}{I_0} - i \alpha \tilde{F}^{(k)} \right] i \right\} \quad (3)$$

mit: $\langle I_{g\ m_g} | V^{(k)} | I_{a\ m_a} \rangle$ Matrixelement für Kerndipolübergänge;

$$p = -i \left[\omega - \omega_0 - \frac{Q_1 + Q_2}{2} (3m_a^2 - \frac{15}{4}) - \frac{\Delta IS_1 + \Delta IS_2}{2} \right] + \frac{I_0}{2}$$

$$\alpha = \frac{Q_2 - Q_1}{2} (3m_g^2 - \frac{15}{4}) + \frac{\Delta IS_2 - \Delta IS_1}{2}$$

$$\Delta IS_i = IS_i(I_a) - IS_i(I_g) \quad (i = 1, 2)$$

$$\underline{F} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \underline{W} \text{ Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten } W_{ij};$$

p_1 ist die Wahrscheinlichkeit das System zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand $|i\rangle$ anzutreffen. Bei vorgegebener Besetzung p_1 und bekannter $\underline{W}$ -Matrix kann dann die Linienform des Mößbauerspektrums durch Inversion von $p\mathbb{1} - \underline{W} - i\epsilon F$ in Abhängigkeit von $\omega - \omega_0$ berechnet werden. Für ein Zweizustandsmodell kann die $\underline{W}$ -Matrix durch eine Relaxationsrate W ausgedrückt werden.

$$\underline{W} = W \begin{pmatrix} -v & v \\ 1 & -1 \end{pmatrix}; \quad v := p_2/p_1 \quad (\text{Besetzungsverhältnis})$$

Um eine qualitative Aussage über die Linienform in Abhängigkeit der Relaxationsrate zu bekommen, wurden im obigen Modell Spektren simuliert. Abbildung 20 zeigt für zwei verschiedene Besetzungsverhältnisse gerechnete Spektren. Die Relaxationsrate W ist in Einheiten der natürlichen Linienbreite Γ_0 angegeben ($W = \Gamma_0$ entspricht $0.69 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$). Für die Simulation wurde als Unterschied in den Quadrupolaufspaltungen 0.40 mm/s und für die Differenz der Isomerieverschiebungen 0.15 mm/s gewählt. Dies entspricht im statischen Fall ($W = 0$) einem energetischen Unterschied von 0.275 mm/s zwischen den zu den beiden stochastischen Zuständen gehörenden $|\pm 3/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$ Kernübergängen, bzw. 0.075 mm/s für die $|\pm 1/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$ Übergänge. Da die Lagendifferenzen nur in der Größenordnung der natürlichen Linienbreite liegen, erhält man bereits bei Relaxationsraten von wenigen Γ_0 ein lorentzähnliches Linienprofil. Der größere Lagenunterschied der $|\pm 3/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$ -Linien, verglichen mit dem der $|\pm 1/2\rangle \rightarrow |\pm 1/2\rangle$ -Linien, führt zu einer größeren Breite der resultierenden Linienform und damit zu der gewünschten Breitenasymmetrie im Spektrum. Mit ansteigender Relaxationsrate nimmt dieser Breitenunterschied stetig ab. Die bei kleinen Übergangsraten noch starken Unterschiede der Spektren für gleiche und verschiedene Besetzung der Zustände verwischen mit wachsenden Flippfrequenzen.

Bezieht man die Relaxationsrate W auf den energetischen Unterschied δ der jeweiligen Kernübergangsenergien, so zeigt sich, daß ein bei $W = 0$ aus der Überlagerung zweier Lorentzlinien bestehendes Absorptionsprofil bereits für Relaxationsraten $W/\delta \gg 0.7$ zu einer guten Lorentzform verschmiert ist (siehe z.B. linke Absorptionslinie der Spektren aus Abb. 20 b).

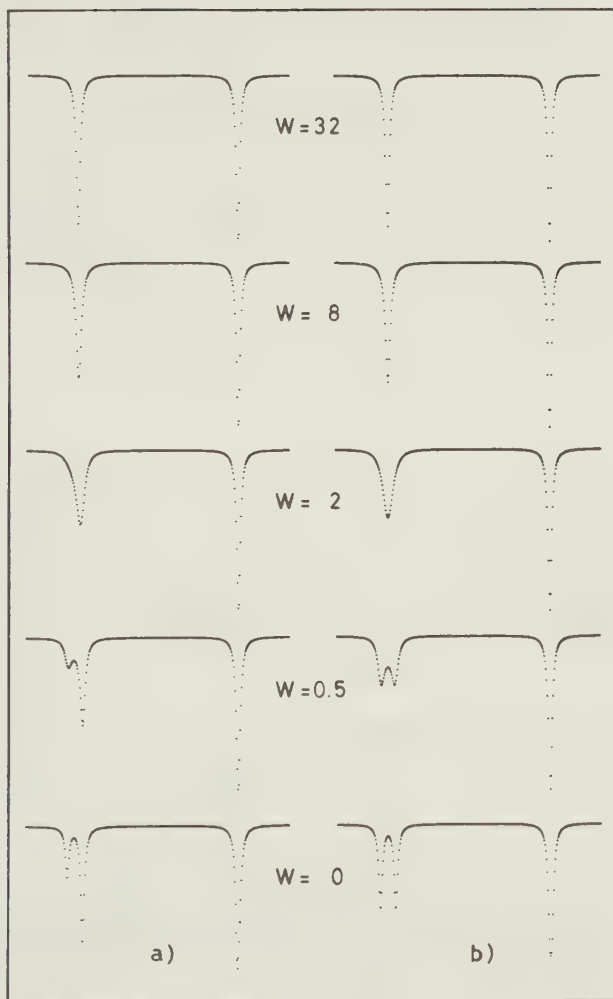


Abb.20: Simulierte Spektren in Abhängigkeit der Übergangsrate W (W in Einheiten der natürlichen Linienbreite Γ_0), für zwei Besetzungsverhältnisse p_1/p_2 .

a) $p_1/p_2 = 7/3$

b) $p_1/p_2 = 1$ (Gleichbesetzung)

Die Verbreiterung des resultierenden Absorptionsprofils wurde durch Anpassung einer Lorentzlinie mit Halbwertsbreite Γ bestimmt. Die Verbreiterung $\Gamma - \Gamma_0$ bezogen auf die statische Aufspaltung δ ist in Abbildung 21 in Abhängigkeit der relativen Relaxationsrate W/δ dargestellt. Der Zusammenhang erweist sich als weitgehend unabhängig von δ . Bei fest vorgegebenem δ bewirkt eine Erhöhung der Übergangsrate um einen Faktor eine Abnahme der Linienverbreiterung um etwa den gleichen Faktor.

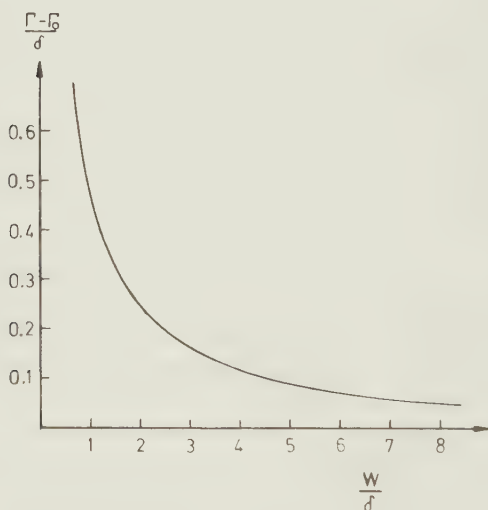


Abb. 21: Relative Verbreiterung $(\Gamma - \Gamma_0)/\delta$ des aus zwei Linien nach Relaxation resultierenden Linienprofils in Abhängigkeit der Relaxationsrate W (δ Lagenunterschied der beiden ursprünglichen Linien; Γ_0 natürliche Linienbreite).

Prinzipiell führt demnach eine Relaxation mit geeigneten Übergangsraten zwischen Zuständen die sich sowohl in der Isomerieverschiebung als auch in der Quadrupolaufspaltung unterscheiden, zu einem quadrupolaufgespaltenen Mößbauerspektrum mit lorentzförmigen Linienprofilen und verschiedenen Linienbreiten.

Die physikalische Relevanz dieses Modells im Hinblick auf das FFS bedarf einiger kritischer Anmerkungen. Die gemessenen Linienbreitenunterschiede variierten zwischen 0 - 0.12 mm/s im Temperaturbereich 4.2 K - 300 K. Die zugehörigen Linienbreiten überdeckten einen Bereich von 0.24 mm/s - 0.44 mm/s. Damit durch Relaxation noch lorentz-ähnliche Linien entstehen, sind in obigem Modell Unterschiede in der Quadrupolaufspaltung von einigen Γ_0 und in der Isomerieverschiebung von etwa einer natürlichen Linienbreite notwendig. Falls diese Verhältnisse temperaturunabhängig sind, erfordert die für $100 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ nur leichte Abnahme des experimentell bestimmten Breitenunterschieds einen nahezu temperaturunabhängigen Relaxationsmechanismus.

VIII.2. Relaxation im Spinquintett

Identifiziert man die Zustände im obigen Modell mit den nach Spinbahnkopplung aufgespaltenen Spinzuständen des Bahngrundzustands, so stellt sich einerseits die Frage nach dem wirk-samen Relaxationsmechanismus und andererseits, inwieweit sich die Feldgradienten und Isomerieverschiebungen unterscheiden können.

Als dominierender Relaxationsmechanismus für paramagnetische Fe(II)-High-Spin-Verbindungen wird die Spin-Gitter-Relaxation angesehen /35/. Die Übergänge zwischen den Spinzuständen werden durch die von der Bewegung der benachbarten Ionen verursachten Fluktuationen im elektrostatischen Kristallfeldpotential hervorgerufen. Die Ankopplung der Phononen erfolgt über die Spinbahnwechselwirkung. Gewöhnlich werden die Mößbauerspektren von Fe(II)-High-Spin-Verbindungen unter der Annahme schneller Spin-Gitter-Relaxation erklärt. Es liegen in der Literatur jedoch einige Beispiele für langsame Spin-Gitter-Relaxation bei tiefer Temperatur in paramagnetischen Fe(II)-Verbindungen vor /36/. Bei Spin-Gitter-Relaxation erwartet man eine starke Temperaturabhängigkeit der Übergangsraten. Je nachdem durch welchen Phononenprozeß die Übergänge vorwiegend erfolgen, sollten die Relaxationsfrequenzen einer

Temperaturabhängigkeit $\propto T$ für den direkten Prozeß, $\propto T^7$ für den Raman-Prozeß, bzw. $\propto \exp(-\Delta/kT)$ für den Orbach-Prozeß folgen.

In Bezug auf die Unterschiede, der in den fünf verschiedenen Spinzuständen des Bahngrundzustandes produzierten Kernort-verhältnisse, läßt sich folgendes anmerken: Die aus Ligandenfeldrechnungen am FFS ermittelten elektrischen Feldgradienten in den fünf Spinzuständen unterscheiden sich bis zu ca. zwölf Prozent /37/. Da der Gitterbeitrag zum EFG nur sehr gering ist (≈ 0.02 mm/s /24/), ergeben sich bei einer Gesamtaufspaltung von ca. 3.6 mm/s Unterschiede in den Quadrupolaufspaltungen bis zu ca. 0.40 mm/s.

Schwieriger sind etwaige Unterschiede in der Isomerieverschiebung abzuschätzen. Da nur die Dichten der s-Elektronen *) - nur sie besitzen eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort - zur Isomerieverschiebung beitragen, können die 3d-Elektronen nur indirekt über Abschirmeffekte auf sie Einfluß nehmen. Die 3d-Elektronen schirmen nämlich die Kernladung teilweise ab und verringern so die Attraktivität der Atommitte für s-Elektronen, insbesondere für jene aus der 3s-Schale. **)

Legt man im FFS rein ionische Bindung des Fe^{2+} -Ions zu Grunde, so gilt: Die Wellenfunktionen der Kristallfeldzustände unterscheiden sich nach Konstruktion nur in der Winkelabhängigkeit des Bahnanteils, während der Radialanteil ihnen gemeinsam ist. Die fünffache Spinentartung des Bahngrundzustands wird durch die Spinbahnwechselwirkung aufgehoben. Die Gesamtwellenfunktionen der fünf Spinzustände enthalten dann zwar unterschiedliche Beimischungen an Kristallfeldzuständen, besitzen jedoch immer noch die gleiche Radialabhängigkeit. Da die Abschirmung der Kernladung vom Radialanteil der

*) abgesehen von kleinen relativistischen Beiträgen der $p_{1/2}$ -Elektronen

**) Die im Mittel näher am Kernort befindlichen 1s-, 2s-Elektronen werden durch die 3d-Elektronen nur wenig beeinflusst.

3d-Wellenfunktionen bestimmt wird, erwartet man innerhalb der fünf Spinzustände keinen Unterschied in der Isomerieverschiebung.

Der Idealfall ionischer Bindung ist in Wirklichkeit immer nur näherungsweise erfüllt. Die Elektron-Kern-Wechselwirkung im freien Ion wird in Folge der Bindung an die Liganden über Molekülorbitale, die die 4s und 3d Metallorbitale mit einbeziehen, modifiziert. Mögliche Auswirkungen auf die Isomerieverschiebung rühren von folgenden Beiträgen her /38/:

- i) In der Regel wird ein Bruchteil der Valenzelektronen in der 4s-Schale des Fe^{2+} -Ions noch anzutreffen sein und zur Elektronendichte beitragen.
- ii) Indirekte Beiträge von den 3d-Elektronen kommen, wie folgt, zustande:
Kovalenzeffekte zwischen d-Elektronen und gefüllten Ligandenorbitalen können die effektive d-Elektronenzahl am Metallion erhöhen. Diese Verstärkung des Abschirmeffektes bewirkt eine Abnahme der s-Elektronendichte am Kernort. Im Gegensatz dazu kann die Bindung von d-Elektronen mit leeren Ligandenorbitalen die d-Elektronendichte am Metallion erniedrigen.

Demnach ist es durchaus möglich, daß verschiedene Kristallfeldzustände unterschiedlich durch Kovalenz beeinflusst werden. Unterschiedliche Isomerieverschiebungen in den durch LS-Kopplung aufgespaltenen Spinzuständen des Bahngrundzustands erscheinen dennoch aus folgendem Grund fraglich. Die Bahnanteile, der zu den Spinzuständen gehörenden Wellenfunktionen, unterscheiden sich durch Beimischung der höheren Kristallfeldzustände über Spinbahnkopplung. Die im FFS nächst höheren Kristallfeldzustände liegen etwa $\Delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$ über dem Grundzustand. Ihre Beimischung ist deshalb von der Größe $\lambda/\Delta \approx 0.1$ und ist für alle Zustände von gleicher Art. Diese geringe Beimischung macht es schwer, Unterschiede in der Isomerieverschiebung in den fünf Zuständen von ca. einer Linienbreite zuzulassen.

VIII.3. Die Bewegungen der Komplexionen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ im Gitter als mögliche Ursache der Breitenasymmetrie

Das plötzliche Ansteigen des Linienbreitenunterschieds in den Mößbauerspektren am kristallographischen Phasenumwandlungspunkt läßt einen daran denken, die Ursache in den Eigenschaften des Kristallgitters zu suchen. Gestärkt wird diese Vermutung durch den Vergleich des Temperaturverhaltens der Mößbauermeßgrößen und der Daten aus den Röntgenbeugungsmessungen. Sowohl der Linienbreitenunterschied und die Quadrupolaufspaltung der Mößbauerspektren als auch die Aufspaltung eines ausgewählten Röntgenreflexes (Kapitel IV.3.) zeigten am Phasenübergang das gleiche Hystereseverhalten. Wenn die Dynamik des Molekülgitters die Ursache für die anormale Linienform in den Mößbauerspektren ist, so müssen Prozesse im Spiel sein, deren charakteristische Zeiten in der Größenordnung $10^{-7} - 10^{-9}$ s liegen. Die dagegen kurzen Zeiten bei der Röntgenstreuung (10^{-14} s) sind der Grund dafür, daß diese Meßmethode keinen weiteren Aufschluß über derartige Prozesse geben kann.

Hinweise über die Art der Dynamik liegen aus NMR-Untersuchungen vor. Aus dem 'motional narrowing' der Protonen- und Fluorresonanz wurde auf Umlagerungsbewegungen der Komplexionen geschlossen. Sowohl für $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$ /6/ als auch für die isostrukturelle Verbindung $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$ /5/ konnte das Temperaturverhalten der Breiten der Resonanzlinien nur durch Bewegungen der gesamten $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ (Me = Fe, Mg) bzw. SiF_6 -Oktaeder interpretiert werden. Über die Art der Lageänderung des Wasseroktaeders liegen in der Literatur unterschiedliche Interpretationen vor. Sowohl Drittel- als auch Vierteldrehungen um die drei- bzw. vierzählige Oktaederachse, zum Erreichen der neuen Gleichgewichtslagen, werden diskutiert. Im Fall des $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird in /6/ aus der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanz eine Flippfrequenz für den $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplex von $5 \cdot 10^4$ Hz bei $T = 200$ K ermittelt. In Bezug auf die Mößbauerspektroskopie sind derartige Lageänderungen auch mit Fluktuationen des EFG's am Ort des ^{57}Fe -Kerns verbunden. Dies rührt daher, daß die Ladungsverteilung

der 3d-Elektronen dem von den Liganden erzeugten Feldgradienten folgt. Die Frequenzen der oben erwähnten Bewegungen der Wasseroktaeder sind jedoch verglichen mit den für den Mößbauereffekt charakteristischen Zeiten noch zu klein um spürbar auf die Form des Spektrums Einfluß zu nehmen.

Die von W.C. Hamilton /2/ durchgeführten Neutronenbeugungsmessungen ergaben, daß im FFS eine strukturelle Unordnung von mikroskopischem Charakter vorliegt. Für den Wasseroktaeder gibt es zwei mögliche Lagen, die durch eine 180° -Drehung um seine dreizählige Symmetrieachse auseinander hervorgehen. Diese beiden Orientierungen mußten als statistisch über den Kristall verteilt angenommen werden. Die bei der Neutronenbeugung charakteristischen Zeiten liegen in der gleichen Größenordnung wie bei der Röntgenbeugung. *) Es kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, daß die in /2/ gefundene "statische" Unordnung eine Dynamik besitzt, deren charakteristische Zeiten lang sind, verglichen mit der der Neutronenbeugung.

Räumt man die Möglichkeit für die Umorientierung zwischen diesen Lagen mit Flippfrequenzen von $10^7 - 10^9$ Hz ein, so müßten diese Bewegungen nicht notwendigerweise in den NMR-Messungen zu einer drastischen Linienverengung führen. Die mit den kleinen Drehwinkeln verbundenen Lageänderungen brauchen die für die Linienbreite in den NMR-Messungen verantwortlichen Dipolfelder nicht völlig auszumitteln. Grundsätzlich stellt dies einen Mechanismus dar, der fluktuierende Feldgradienten beinhaltet. Um durch EFG-Relaxation eine unterschiedliche Linienbreite in den quadrupolaufgespaltenen Mößbauerspektren zu erhalten, ist zusätzlich eine verschiedene Isomerieverschiebung in den beiden Orientierungen erforderlich.

*) Thermische Neutronen ($v \approx 1000$ m/s) benötigen zum Durchqueren eines Atoms (Radius ≈ 1 Å) Zeiten der Größenordnung 10^{-14} s.

Die Neutronenbeugung läßt sich in der Streutheorie als punktförmiges Ereignis in der Zeit beschreiben.

Falls die Umlagerungsbewegung mit einer Änderung der Fe-O Bindungslängen verbunden ist, läßt sich eine grobe Abschätzung für den Unterschied in der Isomerieverschiebung angeben. Der Zusammenhang zwischen Isomerieverschiebung und Bindungslänge ist für Fe-F-Verbindungen experimentell bekannt /39/. Vernachlässigt man Kovalenzeffekte, d.h. starke Ionizität der Fe-O Bindung, so können die Ergebnisse für die Fe-F-Verbindungen, wegen der ähnlich hohen Elektronegativität des Sauerstoffs, in grober Näherung auf das FFS übertragen werden. Man findet für Änderungen der Fe-F-Bindungslänge von $0.1 \text{ \AA}$ Änderungen in der Isomerieverschiebung von ca. 0.05 mm/s .

Die oben angeführten Betrachtungen haben gezeigt, daß im Gitter Mechanismen ablaufen, die zu fluktuierenden elektrischen Feldgradienten führen können. Die zur Erklärung der beobachteten Linienbreitendifferenz benötigten Unterschiede in der Isomerieverschiebung erscheinen jedoch zu groß, um durch realistische Bindungslängenänderungen hervorgerufen zu werden, zumal hierfür aus Neutronenbeugungsmessungen kein signifikanter Hinweis vorliegt.

Aus der zuletzt dargestellten Möglichkeit für die Erklärung der Linienbreitenasymmetrie ergibt sich ein neuer Gesichtspunkt für weitere Untersuchungen. In NMR-Messungen an der Fluoreszenz /40/ konnte der Einfluß von äußerem Druck auf die Bewegung der SiF_6 -Oktaeder nachgewiesen werden. Es wurde eine Herabsetzung der Umorientierungsfrequenz der SiF_6 -Oktaeder bei Raumtemperatur um mehr als einen Faktor hundert bei einem äußeren Druck von ca. 50 kbar erreicht. Unter diesem Aspekt schien es reizvoll, Mößbaueruntersuchungen an unter äußerem Druck stehenden Proben vorzunehmen und ein etwaiges "Einfrieren" der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaederbewegungen mit Hilfe des Mößbauereffektes zu studieren. Diese Untersuchungen brachten neue, überraschende Ergebnisse, die in einem gesonderten Teil dieser Arbeit dargestellt werden.

IX. Mößbaueruntersuchungen am FFS bei Anwendung von äußerem Druck

In der Literatur liegen zahlreiche Beispiele für Mößbauer-messungen an Eisenverbindungen bei Anwendung von äußerem Druck vor. Beobachtet wurde bei Drucken bis zu 200 kbar, z.B. die Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) /41/ und Änderungen im Spinzustand des Fe-Ions, d.h. Übergänge vom High-Spin in den Low-Spin-Zustand des Fe(II)-Ions und umgekehrt /42/. In ionischen, anorganischen Fe(II)-High-Spin-Verbindungen wurde bei Druckenwendung meist nur eine leichte Abnahme in der Isomerieverschiebung und ein leichtes Ansteigen in der Quadrupolaufspaltung festgestellt /41,43/. Da der Fe(II)-High-Spin-Zustand wegen des großen Bahndrehimpulses ($L = 2$) sehr empfindlich auf die Ladungsverteilung der Liganden ist, deuten die bei den hohen Drucken (200 kbar) erzielten geringen Änderungen in der Quadrupolaufspaltung auf eine nur schwache Auswirkung des Drucks auf die Kristallfeldaufspaltung des Grundzustands des Fe-Ions hin.

IX.1. Die Druckexperimente und ihre Ergebnisse

Es wurden sowohl Einkristall- als auch Pulverproben von Eisenfluosilikat unter Drucken bis zu 15 kbar untersucht. Die verwendete Druckzelle *) besteht im wesentlichen aus einem Stahlzylinder und einer Schraube, die mit Längsbohrungen für den Durchgang der γ -Strahlung versehen sind. Die zu untersuchende Probe ist eingebettet in Talkumpulver und von zwei Borcarbidscheiben (B_4C) gesandwiched. Das Talkumpulver besitzt eine gute Homogenität in der Druckübertragung. Die seitliche Abdichtung der Probe gegen die Innenwand der Druckzelle erfolgt durch einen Indiumring. Der durch Anziehen der Schraube erzeugte Druck kann über das Drehmoment grob abgeschätzt werden. Da die Reibungsverluste ($\approx 70\%$) nicht genau bekannt sind, stellen die Druckangaben im folgenden auch keine Meßwerte dar.

*) Ausführliche Beschreibung der Druckzelle in:
H. Vogel, Dissertation, Erlangen 1979

In Abbildung 22 und 23 sind die Ergebnisse der Druckuntersuchung bei Raumtemperatur von Einkristall- und Pulverproben dargestellt. Die Spektren in Abb. 22 stammen von einem Einkristall, dessen dreizählige Kristallachse c senkrecht zur γ -Beobachtungsrichtung orientiert ist. Die c -Achse und die Richtung der Hauptkomponente V_{zz} des axialen EFG's fallen zusammen. Das Vorzeichen von V_{zz} ist negativ. Bei Druckanwendung treten drastische Änderungen im Mößbauerspektrum auf. Das bei ca. 7 kbar erhaltene Spektrum besteht aus zwei quadrupolaufgespaltenen Dubletts, deren Linien gut aufgelöst sind. Das äußere Linienpaar stimmt in seinen Parametern, Isomerieverschiebung und Aufspaltung mit denen im ungedrückten Zustand überein. Das durch Druck neu erzeugte Dublett besitzt eine etwa halb so große Quadrupolaufspaltung, während seine Isomerieverschiebung mit der des äußeren Linienpaares übereinstimmt. Der Vergleich der Spektren im mittleren Teil der Abb. 22 ($p \approx 7$ kbar und $p \approx 15$ kbar) zeigt, daß der Anteil der neuen Phase mit wachsendem Druck zunimmt, während die Linienlagen druckunabhängig sind. Nach Druckwegnahme besteht das Spektrum (Abb. 22 unten) wieder nur noch aus einem Dublett, dessen Aufspaltung und Schwerpunkt mit denen des Anfangszustands übereinstimmt.

Die Auswirkungen des Drucks sind jedoch nur teilweise reversibel. Anfangs- und Endzustand unterscheiden sich stark im Intensitätsverhältnis. Diese irreversible Änderung in den Spektren nach Druckbehandlung ist nicht nur an der Einkristallprobe, sondern auch am Pulver zu beobachten. Der Vergleich des oberen und unteren Spektrums aus Abb. 23 zeigt diesen Effekt deutlich, wenn auch weniger drastisch als im Fall des Einkristalls und ist auf Textur zurückzuführen (siehe Seite 70).

Die durchgezogenen Linien in den Spektren wurden durch Anpassung von zwei bzw. vier Lorentzlinien an die Meßpunkte erhalten.

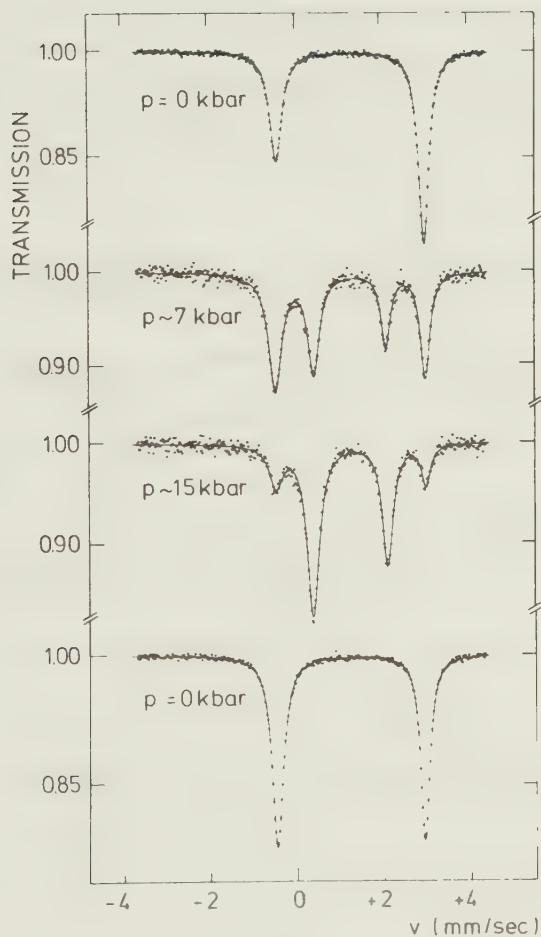


Abb. 22: Einkristallspektren bei Druckanwendung
(γ -Beobachtungsrichtung senkrecht zur dreizähligen
Kristallachse c)
Spektren von oben nach unten: $p = 0$ kbar vor Druck-
anwendung; $p \approx 7$ kbar; $p \approx 15$ kbar; $p = 0$ kbar nach
Druckwegnahme.

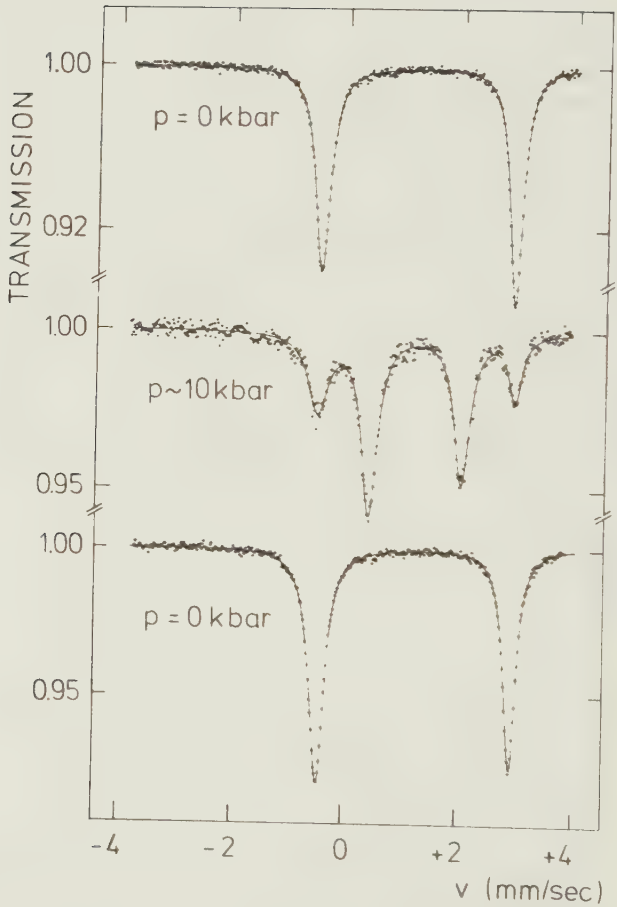


Abb. 23: Pulverspektren bei Druckanwendung (von oben nach unten: $p = 0$ kbar vor Druckanwendung; $p \sim 10$ kbar; $p = 0$ kbar nach Druckwegnahme)

Da die Borcarbidscheiben geringe Verunreinigungen an Fe(III) enthielten, wurden im Fall der Druckmessungen die Spektren vor den Fits durch Abzug des B_4C -Mößbauerspektrums ^{*)} korrigiert. Dieses Verfahren hatte sehr geringen Einfluß auf die Linienlagen und die qualitative Form des Spektrums, brachte aber deutliche Verbesserungen in der Güte der Fits. Die Ergebnisse der 'least squares fits' sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tab.4: Quadrupolaufspaltung ΔEQ und Isomerieverschiebung IS der Mößbauerspektren bei Druckanwendung.

Einkristall γ_{Fe}	alte Phase		neue Phase	
	ΔEQ in mm/s	IS	ΔEQ in mm/s	IS
ohne Druck (p=0 kbar)	3.403±0.003	1.271±0.003	-	-
p ≈ 7kbar	3.458±0.005	1.265±0.005	1.660±0.005	1.250±0.005
p ≈ 15kbar	3.460±0.008	1.271±0.005	1.715±0.005	1.254±0.005
nach Druck (p=0 kbar)	3.404±0.003	1.273±0.003	-	-
Pulver				
ohne Druck (p=0 kbar)	3.385±0.003	1.276±0.003	-	-
p ≈ 10kbar	3.448±0.005	1.275±0.005	1.616±0.005	1.266±0.005
nach Druck (p=0 kbar)	3.407±0.003	1.273±0.003	-	-

^{*)} Fe in B_4C zeigt ein magnetisch aufgespaltenes Spektrum. Die gemessene Effekthöhe in den Druckspektren ist um einen Faktor 10 bis 20 je nach Druck größer als der vom B_4C herrührende Untergrund.

Die bei Raumtemperatur gefundene Phase lässt sich bei tiefen Temperaturen mit den verfügbaren Drucken nicht herstellen. Abbildung 24 zeigt Einkristallspektren von FFS vor und unter Druckerzeugung bei $T \approx 80$ K.

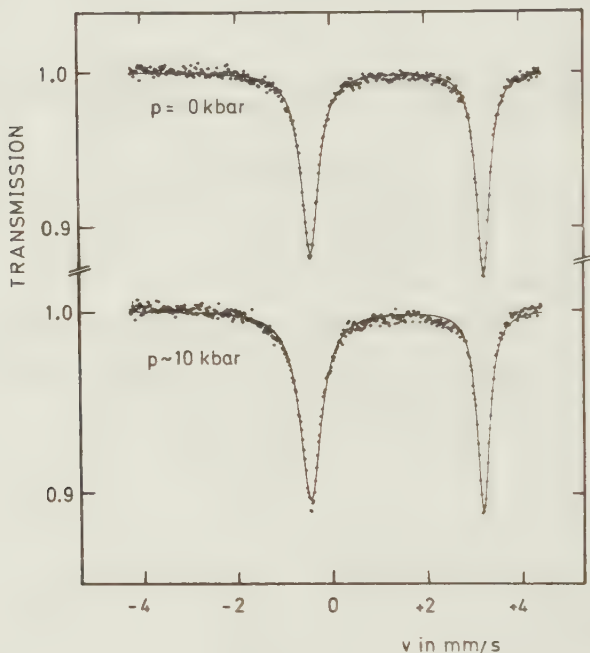


Abb.24: Einkristallspektren vor und unter Druckerzeugung bei $T \approx 80$ K.

Aus dem Vergleich der Spektren ist eine deutliche Zunahme der Breite der π -Linie (bei $\nu < 0$) unter Druck zu entnehmen, während die Breite der σ -Linie (bei $\nu > 0$) nahezu unverändert bleibt. Für den Linienbreitenunterschied ergeben die Fits eine Zunahme von 0.11 mm/s im ungedrückten Fall, auf 0.23 mm/s bei Druckerzeugung (siehe Tabelle 5). Diese starke Zunahme in der Linienbreitendifferenz verstärkt die

Schwierigkeiten für die Erklärung der Breitenasymmetrie. Waren ohne äußeren Druck in dem angeführten Modell aus Kap. VIII noch Unterschiede in der Isomerieverschiebung von ca. einer Linienbreite zur Erzeugung des beobachteten Breiteneffekts hinreichend, so sind jetzt etwa doppelt so große Unterschiede in der Isomerieverschiebung zu erklären.

Tab.5: Mößbauerparameter der Spektren vor und unter Druckanwendung bei $T \approx 80$ K.

	Linienbreiten in mm/s		Quadrupolauf- spaltung ΔE_Q in mm/s	Isomeriever- schiebung IS in mm/s
	$\Gamma_{v<0}$	$\Gamma_{v>0}$		
vor Druck $p=0$ kbar	0.445	0.332	3.650	1.400
$p \approx 10$ kbar	0.545	0.316	3,649	1.385
Fehler	± 0.010		± 0.005	± 0.005

IX.2. Der EFG der Druckphase (bei Raumtemperatur)

In der durch Druck entstandenen neuen Phase muß das Kristallfeld, in dem sich das Eisenion befindet, wegen der stark reduzierten Quadrupolaufspaltung eine drastische Änderung erfahren haben. Die *schmalen* Linien in den Mößbauerspektren deuten darauf hin, daß sich das Fe^{2+} -Ion in nur zwei unterschiedlichen Kristallfeldverhältnissen, die der gedrückten und ungedrückten Phase entsprechen, befindet. Der durch Druck induzierte Übergang in eine Phase, mit einer um mehr als einen Faktor zwei kleineren Quadrupolaufspaltung, hat Ähnlichkeit mit dem in $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ beobachteten temperaturabhängigen Phasenübergang /44/. In dieser Verbindung wurde bei $T \approx 240$ K eine Abnahme der Quadrupolaufspaltung von 3.4 mm/s auf 1.4 mm/s bei Temperaturerhöhung beobachtet. Die Reduktion der Quadrupolaufspaltung wurde durch eine Änderung des Kristallfeldes erklärt, die mit einem Wechsel in

der Multiplizität des Bahngrundzustands verbunden ist. Im Eisenperchlorat ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ClO}_4)_2$) ist in der Phase mit der großen Quadrupolaufspaltung (3.4 mm/s) der Grundzustand ein Bahnsingulett, während der kleinen Quadrupolaufspaltung (1.4 mm/s) ein Dublett-Bahngrundzustand entspricht, der den halben EFG besitzt. Die Symmetrie des Kristallfelds wurde durch die Messung der Vorzeichen der EFGs in äußeren Magnetfeldern bestimmt. V_{zz} war positiv für die Hochtemperaturphase und negativ für die Tieftemperaturphase. Dies impliziert eine vorwiegend trigonale Störung des Kristallfelds. Diese Interpretation ist auf den am FFS unter Druck neu beobachteten Phasenübergang übertragbar.

IX.3. Die irreversible Intensitätsänderung nach Druckanwendung

Der Vergleich der Spektren vor und nach Druckbehandlung in Abbildung 22 zeigt, daß eine starke Änderung des Intensitätsverhältnisses stattgefunden hat. Dieser Effekt ist sowohl an gedrückten Einkristall- als auch an Pulverproben beobachtbar. Die starke Abweichung des Flächenverhältnisses von Eins im Pulverspektrum nach Druckbehandlung weist auf Textur hin. Eine Ausrichtung der Mikrokristalle und eine etwaige Zerstörung des Einkristalls kann z.B. durch einen qualitativen Vergleich der Magnetfeldspektren von gedrückten und ungedrückten Proben untersucht werden.

In Abbildung 25 sind die Magnetfeldspektren ($H^{\text{ext}} = 55 \text{ kG}$; $T = 4.2 \text{ K}$) von Proben, vor und nach Druckanwendung, wiedergegeben. Die Feldrichtung wurde parallel zur γ -Beobachtungsrichtung gewählt. Die Spektren des ungedrückten Pulvers (Abb. 25 a) und die des ungedrückten Einkristalls (dreizählige Kristallachse $c \perp H^{\text{ext}}$, Abb. 25 d) stimmen bis auf eine zusätzliche Linie bei $v \approx 3.6 \text{ mm/s}$ qualitativ überein. Der Grund hierfür liegt in der Anisotropie der Magnetisierung, die im FFS eine leichte Ebene senkrecht zur Kristallachse c besitzt /45/. Für die meisten Magnetfeldrichtungen ist die Magnetisierungskomponente senkrecht c gesättigt. Wegen der geringen Magnetisierung parallel c ist auch die Hyperfeinfeldkomponente in diese Richtung klein. Beim Pulver ist

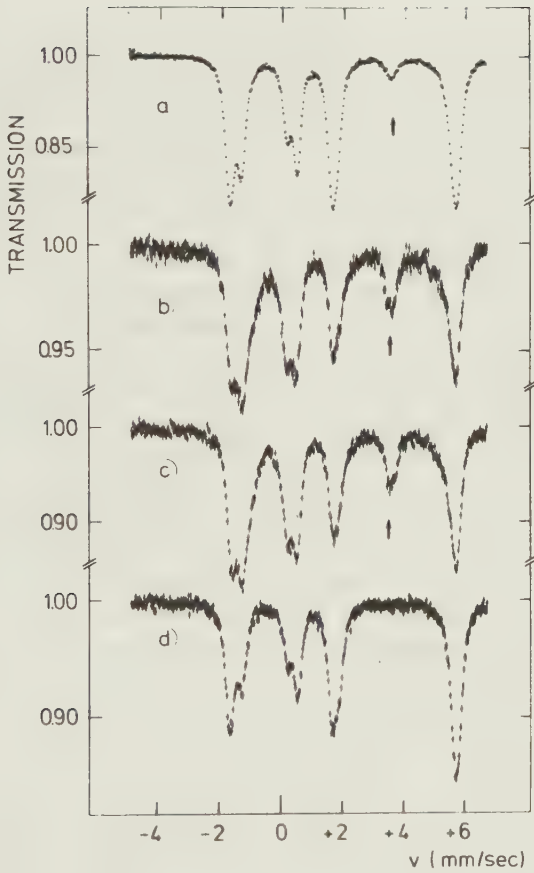


Abb.25: Magnetfeldspektren ($H^{\text{ext}}=55 \text{ kG}$; $T = 4.2 \text{ K}$) von ungedrückten und gedrückten Pulver- und Einkristallproben.

- a) ungedrücktes Pulver
- b) Pulver nach Druck
- c) Einkristall nach Druck
- d) ungedrückter Einkristall ($\underline{H}^{\text{ext}} \perp c\text{-Achse}$)

durch die Geometrie die senkrechte Richtung bezüglich der äußeren Feldrichtung bevorzugt. Diese Gründe führen zu den schmalen Linien im Pulverspektrum und zu den nur geringen Unterschieden zwischen Pulver- und Einkristallspektrum für $H^{\text{ext}} \perp c$. Die durch einen Pfeil gekennzeichnete Linie im Pulverspektrum Abb. 25a ist ein Beitrag aller Mikrokristalle, deren c-Achse nur kleine Winkel mit der Richtung des äußeren Magnetfeldes einschließen.

Der mittlere Teil der Abb. 25 zeigt das Pulver- (b) und das Einkristallspektrum (c) nach Druckanwendung. Die beiden Spektren stimmen in den Linienlagen und Intensitäten überein. Dies deutet darauf hin, daß die Einkristalleigenschaft zerstört worden ist. Gegenüber dem ungedrückten Pulver (a) ist jedoch eine starke Zunahme der Intensität, der durch einen Pfeil markierten Linie, festzustellen. Da die Linienlagen aller Spektren übereinstimmen, kann eine Änderung der Hyperfeinverhältnisse ausgeschlossen werden. Der Intensitätszuwachs der gekennzeichneten Linie weist deshalb auf eine Ausrichtung der Mikrokristalle, mit einer bevorzugten Orientierung der c-Achse parallel zur Beobachtungsrichtung, hin. Das heißt, die Häufigkeitsverteilung der Winkel zwischen c-Achse und Beobachtungsrichtung ist gegenüber einem texturfreien Pulver zu kleinen Winkeln hin verschoben.

Der aus den Magnetfeldspektren entnommene Charakter der Textur erklärt dann auch die Flächenasymmetrie in den quadrupolaufgespaltenen Mößbauerspektren der Pulverprobe nach Druckanwendung. Da im FFS die Richtung der Hauptkomponente V_{zz} des EFG's mit der Kristallachse c zusammenfällt, führt die Ausrichtung der Mikrokristalle mit einer stärkeren Wichtung parallel zur Beobachtungsrichtung zu einem Flächenverhältnis A_{π}/A_{σ} größer als Eins, in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Textur kann sowohl eine Folge einer Anisotropie des äußeren Drucks als auch der Form der Mikrokristalle sein. Die elastischen Eigenschaften eines romboedrischen Kristalls sind im allgemeinen anisotrop. Im Zinkfluosilikat, das eine

ähnliche Struktur wie das FFS besitzt, ist die Kompressibilität K senkrecht zur dreizähligen Kristallachse c etwa zweieinhalbmals so groß wie parallel zu c /46/. Beim Ausüben eines axialen Drucks nehmen die Mikrokristalle bevorzugt Konfigurationen ein, in denen die "weichen" Flächen dem äußeren Druck zugewandt sind. Sollten ähnliche Verhältnisse für die Kompressibilität des FFS ($K_1/K_2 \sim 3$) gelten, so kann dieser Mechanismus nicht für die beobachtete Ausrichtung der c -Achse parallel zur Beobachtungsrichtung verantwortlich sein. Entscheidender für den Charakter der Textur ist wahrscheinlich die durch die Anisotropie der Spaltbarkeit entstehende Form der Mikrokristalle. Eine quantitative Bestimmung der Textur ist durch Messung der Winkelabhängigkeit der Linienintensitäten möglich. Wegen der prinzipiellen Schwierigkeit der Durchführung von Sättigungskorrekturen in den Mößbauerspektren erscheint es sinnvoller eine endgültige Bestimmung der Textur der Röntgenbeugungsmethode zu überlassen.

Schlußbemerkungen

Die am FFS beobachtete Linienbreitenasymmetrie bleibt letztlich unverstanden. Das zur Erklärung in Kap. VIII vorgeschlagene Modell erforderte die Existenz von Zuständen mit unterschiedlichen Feldgradienten und Isomerieverschiebungen. In den Druckuntersuchungen wurde bei Raumtemperatur ein neuer Zustand des Fe^{2+} -Ions im FFS mit einem stark geänderten Feldgradienten beobachtet. Dieser neue Zustand ist trotzdem nicht zur Erklärung der Breitenasymmetrie hinreichend, da seine Isomerieverschiebung nur unwesentlich von der im ungedrückten Zustand abweicht. Die bei tiefer Temperatur unter Druck beobachtete kräftige Zunahme im Linienbreitenunterschied erschwert zusätzlich die Erklärung des Breiteneffekts. Waren ohne Druck nur Unterschiede in der Isomerieverschiebung von ca. einer natürlichen Linienbreite zur Erzeugung des Breitenunterschieds erforderlich und noch vorstellbar, so sind jetzt Gründe für einen mindestens doppelt so großen Unterschied in der Isomerieverschiebung anzugeben.

Aus den Druckuntersuchungen ergibt sich eine Reihe neuer Fragestellungen. Aus den bisherigen Messungen kann noch nicht geschlossen werden, von welcher Ordnung der Phasenübergang ist. Falls eine völlige Analogie zu dem temperaturabhängigen Phasenübergang im Eisenperchlorat besteht, sollte er vom Typ erster Ordnung sein. Weiterhin bleibt offen, ob die beiden Phasen statistisch ineinander gelöst vorliegen oder einen Domänencharakter besitzen.

Daß die Druckuntersuchungen nicht auf den Spezialfall des FFS beschränkt bleiben, sondern von allgemeinerem Interesse sind, zeigen erste Untersuchungen am $\text{Fe}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{SiF}_6$. Im Gegensatz zum FFS, das eine spontane Änderung der Quadrupolaufspaltung unter Druck zeigt, wird in dieser Verbindung eine kontinuierliche Druckabhängigkeit in der Quadrupolaufspaltung, jedoch keine Koexistenz zweier Phasen, beobachtet.

In weiteren Untersuchungen sollte deshalb geklärt werden, ob diese Effekte an das Kristallgitter der jeweiligen Verbindung gebunden sind, oder ob sie in allgemeineren Eigenschaften des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplexes begründet liegen. Antworten auf diese Fragestellung können Druckexperimente an gefrorenen Lösungen geben, in denen die Anionen eine untergeordnete Rolle spielen.

Anhang A

Berechnung der Mößbauerspektren von FFS bei kleinen Magnetfeldern im Grenzfall langsamer Relaxation (statisch)

Es soll hier explizit dargestellt werden, wie die Veränderungen und Intensitäten der Mößbauerlinien von FFS-Pulverspektren bei kleinen äußeren Magnetfeldern berechnet werden. Im statischen Fall besteht das Mößbauerspektrum aus einer Überlagerung von Spektren, die mit der Besetzungswahrscheinlichkeit der Hüllenzustände gewichtet sind. Gemäß Kap. III tragen die drei unteren elektronischen Zustände $|\gamma\rangle, |\delta\rangle, |\epsilon\rangle$ im Mößbauerspektrum nur zu den Absorptionslinien bei $\pm eQV_{zz}/4$ bei.

Die Mößbauerspektren, die von den beiden elektronischen Zuständen $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ herrühren, sind empfindlich auf das äußere Magnetfeld und müssen getrennt berechnet werden. Mit den in Kap. III und V eingeführten Näherungen ergab sich für die Energieeigenwerte und normierten Eigenfunktionen bei kleinen äußeren Magnetfeldern:

Energieeigenwerte

$$\begin{aligned} E(1, I, m) &= EQ(m) \cdot d_{\frac{1}{2}, I} + \sqrt{\epsilon^2 + M^2} \\ E(2, I, m) &= EQ(m) \cdot d_{\frac{1}{2}, I} - \sqrt{\epsilon^2 + M^2} \end{aligned} \quad (A1)$$

Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} |1, I, m\rangle &= \frac{[\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + M^2}] |\alpha\rangle + i M |\beta\rangle}{[(\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + M^2})^2 + M^2]^{1/2}} |I, m\rangle \\ |2, I, m\rangle &= \frac{i M |\alpha\rangle + [\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + M^2}] |\beta\rangle}{[(\epsilon + \sqrt{\epsilon^2 + M^2})^2 + M^2]^{1/2}} |I, m\rangle \end{aligned} \quad (A2)$$

$$\text{mit: } M = M(I, m) = 2\mu_1 A_{zz} \cdot \frac{m}{I} + 4\mu_8 H_z \quad (A3)$$

Als Quantisierungsachse wurde dabei die dreizählige Kristallachse c_z gewählt. Mit den in Kap. III und V begründeten Näherungen fallen Kristallsystem, EFG-System und H-Feldsystem

zusammen. Für einen herausgegriffenen Mikrokristall, dessen dreizählige Kristallachse c_z mit der äußeren Feldrichtung $\underline{H}^{\text{ext}}$ (parallel zur γ -Beobachtungsrichtung $\underline{k}$) einen Winkel ϑ einschließt, ist als wirksames Feld nur die Projektion von $\underline{H}^{\text{ext}}$ auf die c_z -Achse in Gleichung(A3) einzusetzen:

$$H_z = H^{\text{ext}} |\cos \vartheta|$$

Diese Situation ist in Abb.26 noch einmal veranschaulicht.

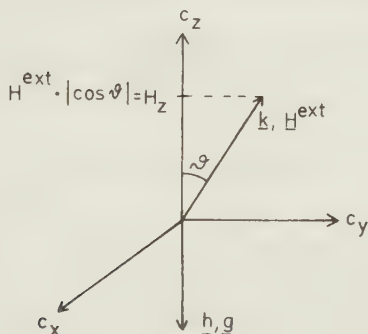


Abb.26: Im Kristallsystem $K(c_x, c_y, c_z)$ fallen die Einheitsvektoren $\underline{g}$ (Richtung von V_{zz}), $\underline{h}$ (inneres Feld) und c_z (dreizählige Achse) zusammen. $\underline{k}$ bezeichnet die γ -Beobachtungsrichtung; $\underline{H}^{\text{ext}}$ die Richtung des äußeren Magnetfeldes.

Zu der Berechnung der Mößbauerspektren sind sowohl die Übergangsenergien als auch die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den angeregten Kernzuständen $|I_{a,m_a}\rangle$ und dem jeweiligen Kerngrundzustand $|I_{g,m_g}\rangle$ zu bestimmen. Unter Berücksichtigung von $M^2(I,m)/2\epsilon \approx 1$ findet man durch Entwickeln der Wurzeln in Gleichung (A1) für die Übergangsenergien:

$$\begin{aligned} \Delta E(|i, I_a, m_a\rangle \rightarrow |i, I_g, m_g\rangle) &:= E(i, I_a, m_a) - E(i, I_g, m_g) = \\ &= \frac{eQV_{zz}}{4} (m_a^2 - \frac{\epsilon}{4}) \pm \\ &+ \frac{2A_{zz}}{\epsilon} (\mu_a \frac{m_a}{I_a} - \mu_g \frac{m_g}{I_g}) \cdot [A_{zz} (\frac{\mu_a m_a}{I_a} + \frac{\mu_g m_g}{I_g}) + 4\mu_B H_z] \quad (\pm \text{ für } i=1) \end{aligned} \quad (A4)$$

und für die Übergangswahrscheinlichkeiten $I_{iI_a m_a, jI_g m_g}$ ($i, j = 1, 2$)

$$I_{iI_a m_a, jI_g m_g} = |\delta_{ij} - \left(\frac{M(I_a, m_a) - M(I_g, m_g)}{2\epsilon} \right)^2| \cdot |\langle I_a m_a | H_{Dip}^\pi | I_g m_g \rangle|^2 \quad (A5)$$

Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen ($i \neq j$) sind wegen

$$\left(\frac{M(I_a, m_a) - M(I_g, m_g)}{2\epsilon} \right)^2 = \left(\frac{A_{zz}}{\epsilon} \right)^2 \cdot \left(\mu_a \frac{m_a}{I_a} - \mu_g \frac{m_g}{I_g} \right)^2 \leq 10^{-3}$$

nahezu völlig unterdrückt und können im folgenden unberücksichtigt bleiben. $\langle I_a m_a | H_{Dip}^\pi | I_a m_a \rangle$ sind die Kernmatrixelemente für Dipolübergänge zwischen reinen $|I_a m_a\rangle$ und $|I_g m_g\rangle$ Kernzuständen. Sie sind in Tabelle 6 zu $I_g = 1/2$, $I_a = 3/2$ und den verschiedenen m_a, m_g -Kombinationen angegeben. Die Einheitsvektoren der Polarisation $\underline{\pi}_x$ und $\underline{\pi}_y$ sind definiert durch:

$$\underline{\pi}_x = \frac{\underline{h} \times \underline{k}}{|\underline{h} \times \underline{k}|} \quad ; \quad \underline{\pi}_y = \frac{\underline{k} \times \underline{\pi}_x}{|\underline{k} \times \underline{\pi}_x|}$$

Tab.6: Übergangsamplituden zwischen reinen $|m\rangle$ -Zuständen für in $\underline{H}_x$ und $\underline{H}_y$ -Richtung linear polarisierte Dipolstrahlung. ϑ ist der Winkel zwischen $\underline{h}$ und $\underline{k}$ /47/.

$m_g \leftarrow m_a$	$\langle m_g H_{Dip}^{\pi_x} m_a \rangle$	$\langle m_g H_{Dip}^{\pi_y} m_a \rangle$
1/2 3/2	$\sqrt{2}/4$	$i(\sqrt{2}/4)\cos\vartheta$
-1/2 -3/2	$-\sqrt{2}/4$	$i(\sqrt{2}/4)\cos\vartheta$
1/2 1/2	0	$-(1/\sqrt{6})\sin\vartheta$
-1/2 -1/2	0	$-(1/\sqrt{6})\sin\vartheta$
1/2 -1/2	$-\sqrt{6}/12$	$i(\sqrt{6}/12)\cos\vartheta$
-1/2 1/2	$\sqrt{6}/12$	$i(\sqrt{6}/12)\cos\vartheta$
1/2 -3/2	0	0
-1/2 3/2	0	0

Zum Resonanzabsorptionswirkungsquerschnitt $\mathcal{G}(E)$ tragen dann die Kernzustände, die mit den Hüllenzuständen $|i\rangle$ verknüpft sind, mit

$$\mathcal{G}_i(E) = \frac{3}{2} \cdot t \sum_{\substack{m_a, m_g \\ \pi = \pi_x, \pi_y}} \frac{|\langle I_a m_a | H_{Dip}^{\pi} | I_g m_g \rangle|^2 \cdot \left(\frac{\pi}{2}\right)^2}{[E - E_0 - \Delta E(i, I_a, m_a \rightarrow i, I_g, m_g)]^2 + \left(\frac{\pi}{2}\right)^2} \quad (A6)$$

bei. (t : effektive Dicke; $E_0 = 14.4$ keV)

Für ein ideales Pulver ist $\mathcal{G}_i(E)$ aus Gleichung (A6) noch über alle Raumrichtungen zu mitteln. Dabei ist zu beachten, daß die Lagen der Hyperfeinstrukturlinien über $H_z = |\cos\vartheta| H^{\text{ext}}$ noch vom Winkel ϑ zwischen äußerer Feldrichtung und Kristallachse c_z abhängen. Wegen der Axialsymmetrie des Problems reduziert sich die für die Pulvermittlung notwendige Integration über die drei Eulerwinkel auf eine Integration von

$$\frac{1}{2} \int_0^{\pi} \mathcal{G}_i(E) \sin\vartheta \, d\vartheta.$$

Dabei führt Gleichung (A6) auf Integrale der Form:

$$I = C^2 \int_0^1 \frac{dx}{B^2 x^2 + 2ABx + A^2 + C^2} \quad \text{und}$$

$$J = C^2 \int_0^1 \frac{x^2 dx}{B^2 x^2 + 2ABx + A^2 + C^2}$$

Sie lassen sich analytisch angeben /48/:

$$I = I(m_a, m_g) = \frac{C}{|B|} \left[\arctan \frac{B^2 + AB}{C|B|} - \arctan \frac{AB}{C|B|} \right] \quad (A7)$$

$$J = J(m_a, m_g) = \frac{C^2}{B^2} \left[1 - \frac{A}{B} \ln \frac{(B+A)^2 + C^2}{A^2 + C^2} + \frac{A^2 - C^2}{C|B|} \left(\arctan \frac{B^2 + AB}{C|B|} - \arctan \frac{AB}{C|B|} \right) \right]$$

$$\text{mit: } A = A(m_a, m_g) = E - E_0 - EQ(m_a^2) + \frac{2A_{zz}}{\epsilon} \left[\left(\frac{\mu_a m_a}{I_a} \right)^2 - \left(\frac{\mu_g m_g}{I_g} \right)^2 \right] \quad *$$

$$B = B(m_a, m_g) = + \frac{g \cdot H^{\text{ext}} \mu_B A_{zz}}{\epsilon} \left[\left(\frac{\mu_a m_a}{I_a} \right) - \left(\frac{\mu_g m_g}{I_g} \right) \right] \quad **$$

$$C = \frac{\Gamma}{2} \quad *) \quad + \quad \text{für } \begin{cases} |i\rangle = 11 \\ |i\rangle = 12 \end{cases}$$

Für den pulvergemittelten Absorptionswirkungsquerschnitt $\langle G_i^*(E) \rangle_p$ erhält man:

$$\begin{aligned} \langle G_i^*(E) \rangle_p = & \frac{3}{2} + \cdot \left\{ \frac{1}{8} [I(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) + J(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})] + \frac{1}{8} [I(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}) + J(-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})] \right. \\ & + \frac{1}{24} [I(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) + J(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})] + \frac{1}{24} [I(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + J(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2})] \\ & \left. + \frac{1}{6} [I(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) - J(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})] + \frac{1}{6} [I(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) + J(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})] \right\} \quad (A8) \end{aligned}$$

Der gesamte Absorptionswirkungsquerschnitt ergibt sich dann durch Wichtung der $\langle G_i^*(E) \rangle_p$ mit den zugehörigen Boltzmannfaktoren der Hüllenzustände und anschließende Aufsummation.

Zu der Berechnung der Mößbauerspektren wird mit einem Computerprogramm der Absorptionswirkungsquerschnitt über die analytischen Ausdrücke (A7, A8) in Abhängigkeit der Energie errechnet und anschließend mit dem Quellenspektrum unter Berücksichtigung der endlichen Absorberdicke gefaltet. Als Emissionsspektrum der Quelle wird dabei eine lorentzförmige Linienform angenommen.

Anhang B

Zur Auswertung des Debye-Waller-Faktors

Der Absorptionswirkungsquerschnitt bei Resonanz ist für ein ideales Pulver (keine Textur) für die beiden Absorptionslinien (rein elektrische Quadrupolwechselwirkung) jeweils gleich der Hälfte des totalen Wirkungsquerschnitts σ_0 .

$$\sigma_{\pi} = \sigma_{\sigma} = \frac{1}{2} \sigma_0$$

Sei N_d die Zahl der ^{57}Fe -Kerne pro Fläche und f der DWF des Absorbers, dann ergeben sich die effektiven Dicken $t_{n,\pi}, t_{n,\sigma}$ der mit π und σ indizierten Linien aus:

$$t_{n,\pi} = \frac{1}{2} f \cdot N \cdot d \cdot \sigma_0 \quad ; \quad t_{n,\sigma} = \frac{1}{2} f \cdot N \cdot d \cdot \sigma_0 \quad (\text{B1})$$

Die Fläche A unter einer Absorptionslinie mit der Breite $\Gamma_a \gg \Gamma_0$ (Γ_0 natürliche Linienbreite) und der effektiven Dicke t_a ist gegeben durch:

$$A = f_Q \cdot \frac{\pi}{2} \Gamma_a K(t_a) \quad (\text{B2})$$

mit: f_Q DWF der Quelle;

$$K(x) := x \exp(-x/2) \left[I_0(x/2) + I_1(x/2) \right] / 49/ \quad (\text{B3})$$

I_0 und I_1 bezeichnen die Besselfunktionen nullter und erster Ordnung mit imaginärem Argument. Eine Näherungsformel, die für $0.4 < x < 20$ auf 0.5 % mit (B3) übereinstimmt ist /50/:

$$K(x) = 2.2509 x + 5.7385 - (4.3686 x^2 + 14.3006 x + 32.9438)^{1/2}$$

Im Grenzfall eines unendlich dünnen Absorbers geht (B2) über in:

$$A = f_Q \cdot \frac{\pi}{2} \Gamma_a t_a \quad (\text{B4})$$

$\Gamma_a \cdot t_a$ ist ein Maß für die Absorptionswahrscheinlichkeit und

muß unabhängig von der Breite Γ_a sein, so daß gilt:

$$\Gamma_a t_a = \Gamma_0 t_n \quad (B5)$$

t_n ist die der natürlichen Linienbreite Γ_0 zugeordnete effektive Dicke.

t_n kann unter Einbeziehung einer zusätzlichen Gleichung, die die gemessene Linienbreite Γ_g enthält, bei bekannten Quelleneigenschaften gewonnen werden. In /25/ wurden die Ergebnisse von S. Margulies et al auf lorentzförmige Absorptionslinien mit $\Gamma_a > \Gamma_0$ verallgemeinert. Als analytischen Ausdruck für die Dickenkorrektur der Linienbreite findet man /25/:

$$\Gamma_g = \Gamma_{\text{Quelle}} + \Gamma_a (1 + 0.268 t_a) \text{ für } 0 \leq t_a \leq 4 \quad (B6)$$

Aus (B2), (B5) und (B6) kann dann die effektive Dicke t_n einer Absorptionslinie aus ihrer gemessenen Fläche A und Breite Γ_g bei bekannten Quelleneigenschaften Γ_Q , f_Q ermittelt werden.

Der DWF des Absorbers f ergibt sich aus (B1) zu:

$$f = \frac{t_{n,g} + t_{n,\pi}}{Nd \cdot \sigma'_0} \quad (B7)$$

Anisotropie des DWFs

Falls keine Textur vorliegt kann aus dem Verhältnis $v = t_{n,\pi} / t_{n,g}$ die Anisotropie bei axialem EFG abgeschätzt werden.

Mit der Notation von Goldanskii et al /51/ gilt:

$$v = \frac{2\sqrt{5} \cdot a_0 + a_2}{2\sqrt{5} \cdot a_0 - a_2} \quad (B8)$$

a_1 sind die Koeffizienten der Entwicklung von f nach normierten Legendre Polynomen P_1

$$f(\cos \vartheta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} a_{\ell} P_{\ell}(\cos \vartheta) \quad \vartheta = \angle(\gamma\text{-Richtung, } V_{zz}\text{-Achse})$$

Der gemittelte f-Faktor $f_0 = \frac{1}{4\pi} \int f(\vartheta) d\Omega$ stimmt mit dem aus (B7) überein.

$f_{\parallel} = f(\vartheta=0^{\circ})$ und $f_{\perp} = f(\vartheta=90^{\circ})$ kann durch f_0 und v ausgedrückt werden:

$$f_{\parallel} = f_0 \left(1 + 10 \frac{v - 1}{v + 1} \right)$$

(B9)

$$f_{\perp} = f_0 \left(1 - 5 \frac{v - 1}{v + 1} \right) .$$

Literatur

- / 1/ J. Chappert, G. Jehanno and F. Varret
J. Physique 38, 411 (1977)
- / 2/ W.C. Hamilton
Acta cryst 15, 353 (1962)
- / 3/ D.B. Utton
J. Phys. C 4, 117 (1971)
- / 4/ G. Jehanno and F. Varret
Acta cryst A31, 857 (1975)
- / 5/ J.M. Dereppe, P.W. Lobo and M. van Meerssche
J. Chim. Phys. 61, 1076 (1964)
- / 6/ G. Rangarajan and J. Ramakrishna
J. Chem. Phys. 51, 5290 (1969)
- / 7/ D.B. Utton and Tung Tsang
J. Chem. Phys. 56, 116 (1972)
- / 8/ K. Muthukrishnan and J. Ramakrishna
J. Chem. Phys. 59, 5571 (1973)
- / 9/ S.M. Skjxveland and I. Svare
Physica Scripta 10, 273 (1974)
- /10/ F. Varret et G. Jehanno
J. Physique C 6, 639 (1974)
- /11/ C.K. Jorgensen
Acta Chem. Scand 8, 1495 (1954)
- /12/ H. Spiering
Dissertation, Erlangen 1972

- /13/ R.E. Trees
Phys. Rev. 82, 683 (1951)
- /14/ A. Abragam, B. Bleaney
Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions
Ed.W. Marshall, D.H. Wilkinson
Clarendon Press Oxford 1970, ch. 19
- /15/ R.S. Rubins
Bull. Amer. Phys. Soc. 14, 1183 (1969)
- /16/ H. Spiering, R. Zimmermann and G. Ritter
phys. stat. sol. (b) 62, 123 (1974)
- /17/ F. Varret et G. Jehanno
J. Physique 36, 415 (1975)
- /18/ L.C. Jackson
Phil. Mag. 4, 269 (1959)
- /19/ P.M. Champion and A.J. Sievers
J. Chem. Phys. 66, 1819 (1977)
- /20/ F. Varret
J. Phys. Chem. Solids 37, 257 (1976)

F. Varret, Y. Allain and A. Miedan - Gros
Sol. State Commun. 14, 17 (1974)
- /21/ A.J. Freeman, R.E. Watson
Phys. Rev. 131, 2566 (1963)
- /22/ B. Bleaney
Hyperfine Interactions
Ed. A.J. Freeman and R.B. Frankel
Academic Press Inc., New York 1967, p.31

- /23/ M.J. Clauser and R.L. Mössbauer
Phys. Rev. 178, 559 (1969)
- M.J. Clauser, E. Kankaleit and R.L. Mössbauer
Phys. Rev. Lett. 17, 5 (1966)
- /24/ A.J. Nozik, M. Kaplan
Phys. Rev. 159, 273 (1967)
- /25/ H. Spiering, H. Vogel and W. Irler
phys. stat. sol. (b), 82, 243 (1977)
- /26/ P. Zory
Phys. Rev. 140A, 1401 (1965)
- /27/ B. Kaufman and H.J. Lipkin
Anals of Physics 18, 294 (1962)
- /28/ H. Spiering
Habilitationsschrift, Erlangen 1978
- /29/ S. Margulies and J.R. Ehrman
Nucl. Instr. and Meth. 12, 131 (1961)
- /30/ G. Lang
Nucl. Instr. and Meth. 24, 425 (1963)
- /31/ S. Mørup and E. Both
Nucl. Instr. and Meth. 124, 445 (1975)
- /32/ H. Spiering, I. Deszi, D.L. Nagy
J. Physique C 6, 571 (1976)
- /33/ R.H. Nussbaum
Mössbauer Effect Methodology
Ed. I.J. Gruverman
Plenum Press, New York 1966, Vol.2, p.3

- /34/ M. Blume and J.A. Tjon
Phys. Rev. 165, 446 (1968)
- J.A. Tjon and M. Blume
Phys. Rev. 165, 456 (1968)
- M. Blume
Phys. Rev. 174, 351 (1968)
- /35/ A. Abragam and B. Bleaney
wie /14/, ch. 10
- /36/ R. Zimmermann, H. Spiering and G. Ritter
Chem. Phys. 4, 133 (1974)
- R. Zimmermann, G. Ritter, H. Spiering and D.L. Nagy
J. Physique C 6, 439 (1974)
- J.P. Mathieu and J. Chappert
Proc. Internat. Conf. Mössbauer Spectroscopy
Cracow 1975, p.267
- /37/ H. Spiering, private Mitteilung
- /38/ J. Danon
Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy
Ed. V.I. Goldanskii and R. Herber
Academic Press, New York 1968, p.165
- /39/ G.A. Sawatzky and F. van der Woude
J. Physique C 6, 47 (1974)
- /40/ R.W. Vaughan, G.L. Nicolaides and D.D. Elleman
J. Chem. Phys. 56, 4480 (1972)
- /41/ A.R. Champion, R.W. Vaughan and H.G. Drickamer
J. Chem. Phys. 47, 2583 (1967)
- A.R. Champion and H.G. Drickamer
J. Chem. Phys. 47, 2591 (1967)

- /42/ D.C. Fisher and H.G. Drickamer
J. Chem. Phys. 54, 4825 (1971)
- /43/ R. Ingalls, C.J. Coston, G. De Pasquali and
H.G. Drickamer
J. Chem. Phys. 45, 1057 (1966)
- /44/ I. Dézsi and L. Keszthelyi
Solid State Commun. 4, 511 (1966)
- J.M.D. Coey, I. Dézsi, P.M. Thomas and P.J. Ouseph
Phys. Lett. 41A, 125 (1972)
- P.J. Ouseph, P.M. Thomas and I. Dézsi
J. Phys. Chem. Solids 35, 604 (1974)
- W.M. Reiff, R.B. Frankel, C.R. Abeledo
Chem. Phys. Lett. 22, 124 (1973)
- /45/ C.E. Johnson
Proc. Phys. Soc. 92, 748 (1967)
- /46/ A.A. Galkin, A.Yu. Kozhukhar and G.A. Tsintsadze
Sov. Phys. JETP 43, 128 (1976)
- /47/ V.E.G. Beckmann
Dissertation, Erlangen 1969
- /48/ I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew
Taschenbuch der Mathematik Aufl. 13, S. 299 (1973)
Verlag Harri Deutsch, Zürich und Frankfurt/Main
- /49/ R. Ladenburg und F. Reiche
Annalen der Physik 42, 181 (1913)
- Max Born, Optik, Berlin, 1933
- W.R. Bennet
J. Acoust. Soc. America 15, 164 (1944)

- /50/ H. Spiering and H. Vogel
Hyperfine Interactions 3, 221 (1977)
- /51/ V.I. Goldanskii and E.F. Makarov
Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy
wie /38/ p. 102

Herrn Prof. Dr. H. Wegener danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und für seine Bereitschaft zum klärenden Gespräch.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Ritter bedanke ich mich für seine Hilfsbereitschaft während der Entstehungszeit meiner Dissertation.

Meinen Kollegen W. Irlner und H. Vogel danke ich für die gute Zusammenarbeit während unserer gemeinsamen Promotionszeit.

Besonders würdigen möchte ich die wertvolle Unterstützung durch Herrn Dr. H. Spiering. Für seine ständige Bereitschaft zu anregender Diskussion und für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit sei ihm herzlichst gedankt.

Zu Dank bin ich auch der DFG verpflichtet, die mich persönlich finanziell unterstützte.

L e b e n s l a u f

Udo V o l l a n d

geb. 7.3.1950	als Sohn des Kaufmanns Andreas Volland (†) und dessen Ehefrau Hilde, geb. Hoffmeister Geburtsort: Nürnberg
1956 - 1960	Besuch der Volksschule in Nürnberg
1960 - 1969	Besuch des Hans - Sachs - Gymnasiums in Nürnberg
Juni 1969	Abitur am Hans - Sachs - Gymnasium in Nürnberg
November 1969	Beginn des Studiums der Physik an der Friedrich - Alexander - Universität Erlangen - Nürnberg
Februar 1972	Diplom - Vorprüfung in Physik
Februar 1975	Diplom - Hauptprüfung in Physik
	Seit März 1975 Anstellung als wissenschaft- licher Mitarbeiter im Physikalischen Institut II

Erlangen, den 17. Mai 1979

